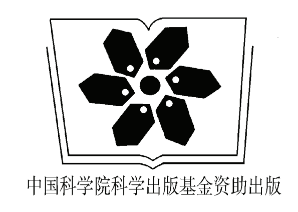


现代物理基础丛书 17

激光光散射谱学

张明生 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书较全面地介绍了光散射(拉曼散射, 布里渊散射, 米散射, 瑞利散射, 动态光散射)的经典理论, 量子理论, 多声子散射理论和光散射选择定则. 详细介绍激光光散射的实验技术和方法, 包括非线性光散射和表面增强拉曼散射. 最后介绍激光光散射在许多学科领域的研究和应用, 包括氧化物，介电，铁电材料, 磁性材料, 半导体，高温超导体，聚合物，液晶等块体、薄膜和纳米结构的光散射谱的研究.

本书将理论、系统装置、实验技术及其在当代科学研究方面的应用集为一体, 体现其系统性和科学先进性. 书中丰富的图表以及书后的习题思考题有助于读者直观深入的理解, 每章后面的参考文献和书后的翔实附录便于备查.

本书可以作为物理学、化学、材料科学的研究生教材, 也可以作为其他相关专业研究生的教材和教学参考书, 还可以作为从事相关领域研究的教师、科学工作者的参考书.

图书在版编目(CIP)数据

激光光散射谱学/张明生著. —北京：科学出版社，2008
(现代物理基础丛书 ; 17)
ISBN 978-7-03-021868-1

I. 激… II. 张… III. 激光–光散射–光谱学 IV. 043

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 063475 号

责任编辑：胡　凯 /责任校对：刘亚琦
责任印制：赵德静 / 封面设计：王　浩

科 学 出 版 社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com

双 青 印 刷 厂 印刷

科学出版社编务公司排版制作
科学出版社发行　各地新华书店经销

*

2008 年 5 月第　一　版　　开本：B5 (720×1000)
2008 年 5 月第一次印刷　　印张：41 1/2
印数：1–3 000　　字数：783 000

定价：88.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换〈环伟〉)

《现代物理基础丛书》编委会

主　编　杨国桢

副主编　阎守胜　聂玉昕

编　委　(按姓氏笔画排序)

王　牧　王鼎盛　朱邦芬　刘寄星

邹振隆　宋菲君　张元仲　张守著

张海澜　张焕乔　张维岩　侯建国

侯晓远　夏建白　黄　涛　解思深

前　　言

19 世纪末, 20 世纪初英国科学家米和瑞利对空气中微粒受太阳光散射的研究打开了光散射研究的序幕, 他们发展了米散射和瑞利散射理论, 满意地解释天空的云朵为什么呈现白色以及晴朗的天空为什么呈现蓝色. 瑞利因研究与光散射有关的气体密度和发现稀有气体氩, 获得了 1904 年诺贝尔物理学奖. 20 世纪 20 年代, 法国科学家布里渊研究与声波有关的密度起伏的光散射, 发现光波使声波产生了多普勒频移, 在入射光两边得到了对称的散射边带(后来为实验所证实), 这就是布里渊散射. 20 世纪 20~30 年代, 印度科学家拉曼利用水银灯照射苯溶液等液体, 发现了在水银灯激发线的两边呈对称分布的新辐射谱线, 这一辐射称为拉曼散射. 拉曼因发现这一新的辐射和所取得的许多光散射研究成果而获得 1930 年诺贝尔物理学奖.

光散射研究的进展与光散射谱仪的改进和发展息息相关. 一个世纪以来光散射谱仪经历了相当重要的发展过程. 初期使用的光源汞灯后来由不同功能的激光器, 如离子激光器、半导体激光器、固体微型激光器、飞秒激光器等替代. 分光棱镜由兼具色散分光和抑制杂散光功能的全息光栅单色仪或陷波滤波器替代. 光散射谱的摄谱检测装置则由光电倍增管、电荷耦合器件(CCD)、电子数字检测装置替代. 由此光散射谱仪的整体水平得到了大大提高. 相继发展的多种具有先进水平的光散射谱仪不断地引进了实验室, 使得光散射谱学在众多学科领域研究方面发挥越来越重要的作用.

作者于 1983~1986 年期间访问了美国科罗拉多大学. 在著名的光散射专家吉・弗・斯科特(J. F. Scott)教授领导的凝聚态物理实验室从事铁电、介电和光电材料的拉曼散射、 布里渊散射和动态光散射等研究工作. 回国后在从事科学研究的同时为南京大学理科(物理、化学、材料科学、电子科学、地球科学等)研究生开设了《激光光散射谱学》课程, 进行每年一学期的教学工作. 二十年来, 作者将光散射原理、实验技术及其应用系统地贯穿起来, 结合多年的研究工作和国际学科发展动向, 在教材中不断引入重要研究结果, 使课程内容日趋丰富和系统. 当前众多的实验室装备了光散射谱仪, 越来越多的研究者运用光散射谱仪开展研究工作. 作者深感有必要写一本系统、通俗、涵盖学科面较宽的光散射谱学书籍, 供学生学习和研究者参考之用.

本书共14章. 第1~8章叙述光散射的基本理论, 实验系统和测量方法技术. 第9~14章叙述光散射在科学研究和工程技术方面的应用.

第1章介绍光散射技术和研究的历史发展, 分类简述瑞利散射、米散射和动态光散射、布里渊散射、拉曼散射、汤姆孙散射、康普顿散射以及光散射技术的应用.

第2章叙述光散射的经典理论、量子理论和多声子散射理论.

第3章全面叙述分子对称性和光散射的选择定则. 列表介绍许多分子的所属点群, 实例说明特定点群分子的正则振动模的求解, 讨论一级、二级拉曼光谱和转动拉曼光谱的选择定则.

第4章介绍常规瑞利散射、米散射和动态光散射及其实验系统. 分别介绍了共振瑞利散射、超瑞利散射、受激瑞利散射和时间分辨表面波米散射, 并以典型的实例讨论其应用.

第5章全面介绍布里渊散射. 分别讨论共振布里渊散射、受激布里渊散射、相干瑞利–布里渊散射. 着重介绍多通串接布里渊谱仪和磁性膜时间–空间分辨布里渊光谱仪实验系统, 讨论了布里渊散射基本参量及F-P镜的经验选择.

第6章全面叙述拉曼散射. 阐述分子和晶格振动模, 拉曼散射张量, 一级拉曼和二级拉曼散射. 分别介绍傅里叶变换拉曼散射、共振和瞬态共振拉曼散射、紫外和紫外共振拉曼散射、共焦成像拉曼和近场光学拉曼散射. 讨论了极化声子拉曼散射, 负折射率极化声子色散, 单–双声子相互作用的费米共振和方诺效应.

第7章介绍光散射实验系统的激发光源、检测装置以及测量方法和技术. 表列了光散射谱仪所用气体、液体、固体激光器以及特殊一类自由电子激光器、自旋反转拉曼激光器、色心激光器等激光光源及其重要参量. 比较不同色散装置全息光栅和干涉滤波器以及不同光电转换装置单通道光电倍增管和多通道电荷耦合器件CCD等装置的各自特点. 介绍光散射的测量组态、 波矢依赖关系以及常规、压力、温度有关的光散射谱测量方法和技术.

第8章叙述超快过程和非线性拉曼散射. 介绍超快过程的历史发展和各种非线性(相干)拉曼散射, 包括纳秒皮秒飞秒时间分辨拉曼光谱、受激拉曼散射、超拉曼散射、四光子过程的相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)、CARS显微镜以及泵浦–相干反斯托克斯时间分辨拉曼显微镜(T-CARS).

第 9 章介绍光散射在研究相变和声子特性方面的应用. 讨论了光散射研究位移型相变、有序-无序相变、混合型相变、准弹性散射和中心峰、振幅子和相位子有关的无公度相变等. 也介绍了量子顺电相变的布里渊散射以及低原子序数材料压力相变的拉曼散射研究.

第 10 章介绍拉曼散射研究高温超导体的结构特性和声子特性. 讨论声子频率和氧浓度压力关系、掺杂电荷再分布和相干峰载流子密度效应；超导能隙、声子自能和声子反常效应；电子拉曼散射和双磁振子拉曼散射. 最后介绍新型不含铜超导体的结构和声子特性.

第 11 章介绍半导体的光散射. 讨论单晶硅、多晶硅、砷化镓、氮化镓、合金半导体的拉曼光谱和色散关系; 纳米结构半导体的光学声子限制效应、声学声子限制效应和自旋反转拉曼散射; 半导体-金属界面和异质结界面声子的拉曼光谱; 半导体微腔的拉曼和瑞利散射; 半导体超晶格和量子阱的拉曼散射.

第 12 章介绍表面增强拉曼光谱(SERS)的研究. 从 SERS 的发展讨论经典电磁增强和电荷转移化学增强两类机制; 表面增强拉曼散射的活性衬底和测量技术; 单分子表面巨增强拉曼散射及其巨增强理论. 最后介绍针尖增强近场拉曼光谱.

第 13 章介绍光散射在研究聚合物和液晶方面的应用. 讨论不同维度的聚合物的振动性质; 聚合物的静态和动态光散射; 聚合物薄膜纳米结构的布里渊散射和拉曼散射; 聚合物的玻璃相变和声子弛豫. 介绍液晶的光散射理论; 液晶取向序、相变和构象的拉曼光谱以及液晶聚合物在电场下的弹性光散射和拉曼散射.

第 14 章介绍小颗粒、薄膜和一维纳米结构材料的光散射研究. 讨论杂质、缺陷和包裹体的晶格振动; C_{60} 的晶格振动和拉曼光谱; 碳纳米管的结构和声子特性; 纳米晶的尺寸效应、应变效应和声子限制效应; 薄膜的尺寸效应、应力效应和电场效应(声子软化、硬化, 铁电性弱化); 磁性膜、多层膜和铁磁线阵列自旋波激发布里渊散射; 一维纳米线、纳米管和纳米棒的声子特性和光谱学特性.

本书具有如下一些特点: ①尽可能涵盖光散射众多的领域, 对光的弹性散射(瑞利散射, 米散射)与光的非弹性散射(拉曼散射和布里渊散射)作了全面系统的阐述和分类比较. ②将基础理论、测量方法技术及其应用融为一体, 并在书中融入学科前沿研究动态和重要结果, 体现其先进性和现代性. ③本书力求深入浅出, 浅显明了, 注重可读性和参考性. 书中提供大量有用的图表图谱, 每章后面附有参考文献, 书后精编了翔实的附录和习题思考题, 有助于理解, 便于备查.

光散射研究及其应用发展相当迅速, 涉及的领域和知识面广. 由于作者水平所限, 疏漏和不足之处欢迎指正.

感谢冯端院士在作者步入光散射研究领域时以及作者从事光散射的研究中给予的指点. 感谢斯科特(J. F. Scott)教授在作者访问美国科罗拉多大学期间给予的学术方面的指点和在活跃和谐氛围中进行的学术交流, 感谢他访问南京大学期间为本课程的教学提出的建议. 感谢尹真教授在本书写作过程中进行的讨论、给予的支持和帮助. 全国光散射学术界同行之间的学术交流, 尤其是全国光散射学术会议上同仁的聚会使作者受益匪浅. 还要感谢历届听课的博士、硕士研究生, 他们给本课程的教学提出了许多宝贵的意见和建议. 最后, 感谢中国科学院科学出版基金对本书的资助.

张明生

2007 年 2 月

主要符号表

符号	含义
$\boldsymbol{a}_1\ \boldsymbol{a}_2\ \boldsymbol{a}_3$	晶格基矢
a^+	电子产生算符
a	电子湮没算符
a_q^+	声子产生算符
a_q	声子湮没算符
$\boldsymbol{A}$	矢量矢
A	面积
a_u	玻尔半径
$\boldsymbol{b}_1\ \boldsymbol{b}_2\ \boldsymbol{b}_3$	倒格子基矢
$\boldsymbol{B}$	磁感应强度
B	体弹性模量
C	电容，热容，弹性常量
C_n	n 度旋转轴
c	比热容，真空中光速 对比度，刚度系数， 晶格常量，弹性常量
D	扩散系数
d	晶面间距，颗粒线度
e	电子电荷，应变
$\boldsymbol{e}$	波偏振矢量
$\boldsymbol{E}$	电场强度
E	能量
f	力常数，焦距
$\boldsymbol{F}$	力
F	自由能，对称正规函数
g	声子态密度
$\boldsymbol{G}_{\boldsymbol{n}}$	倒格矢
h	普朗克常量
$\hbar$	$\hbar = h/(2\pi)$
H_c	临界磁场
I	光强
$\boldsymbol{J}$	电流密度
k_B	玻尔兹曼常量
K	温度
K	劲度系数，跃迁矩阵
$\boldsymbol{k}$	光子波矢
l, L	长度
m_0	静止质量
m	质量，电子质量
m^*	有效质量
M	原子(离子)质量
$\boldsymbol{M}$	磁化强度
N	原子数
$\boldsymbol{n}$	单位矢量
n^+	粒子数产生算符
n	粒子数湮没算符，杂质浓度， 电子浓度，载流子浓度，折射 率，玻色–爱因斯坦因子
N_0	阿伏伽德罗常量
P	功率，压力，跃迁概率
$\boldsymbol{P}$	电极化强度
p	空穴浓度
$\boldsymbol{p}$	动量，偶极矩
P_{mm}	跃迁矩阵元
Q	正则坐标
$\boldsymbol{Q}$	电子波矢，中子波矢

G 吉布斯自由能，增强因子

H 磁场强度

$\hat{H}$ 哈密顿算符

r_{e} 经典电子半径

R 反射率

S 熵，散射算符

s 自旋

t 时间

T 温度

T_{c} 临界温度

U 内能

V 体积

u 位移

V_{u} 原胞体积

$\boldsymbol{v}$ 速度

W 分子能量

Y 杨氏模量

Z 原子序数

α 分子极化率，吸收系数

α_{ij} 分子极化率张量

β 各向异性系数, 第一超极化率, 扩展系数

γ 第二超极化率, 格林艾森系数, 等压/等容(C_p/C_V)比值

Γ 线宽

$\boldsymbol{q}$ 声子波矢

$\boldsymbol{r}$ 位矢

r 距离

ε 介电常量

ε_0 真空介电常量

κ 消光系数

λ 波长

μ_0 真空导磁率

μ 导磁率，折合质量

μ_{B} 玻尔磁子

ν 线频率

θ 散射角，倾角

ξ 相干长度

ρ 退偏振度，电荷密度

σ 散射截面

τ 弛豫时间

φ 波函数

$\varPhi$ 磁通量子，分子波函数

ψ 原子波函数

χ 电极化率

$\varOmega$ 立体角，声子角频率

ω 角频率

ω_{LO} 纵向光学声子角频率

ω_{TO} 横向光学声子角频率

ω_{LA} 纵向声学声子角频率

ω_{TA} 横向声学声子角频率

目　　录

第 1 章　绪　　论

1.1　光散射技术和研究的历史发展

光的散射是自然界中常见的物理现象. 晴朗的天空呈现蓝色，云层呈现银白色，雷雨刚过天空出现五彩缤纷的彩虹以及人们在饱览大峡谷风光时，清晨与傍晚看到阳光的橙红色，这些都是和光散射有关的自然现象.

光散射现象的观测研究可以追溯到 16 世纪初叶. 意大利文艺复兴时期的艺术家、工程师、音乐家和科学家达芬奇(L. da Vinci)预言，天空的蓝色是由空气微粒对光的散射引起的. 丁铎尔(Tyndall)发现当自然光照射在具有悬浮粒子的液体上时，与入射光呈 90°方向的散射光略带蓝色，呈现偏振特性，这就是著名的丁铎尔效应[1]. 丁铎尔的研究指出大气中尘埃粒子对太阳光产生散射. 1899 年，英国的瑞利(Rayleigh)研究了空气中的微粒对太阳光的散射[2]，发现当微粒线度比太阳光的波长小得多时，散射光的强度与入射光波长的四次方呈反比关系. 这就是著名的瑞利散射公式. 由此可知，波长短的蓝光散射较强，从而解释了晴朗的天空为什么呈现蓝色. 瑞利因发现惰性气体氩以及对一些气体密度研究上取得的成就获得了 1904 年诺贝尔物理学奖. 1908 年，英国的米(Mie)研究了微粒的光散射，发现当微粒尺度与入射光波长相当或者较大时，散射光的强度与散射角度有关，而与入射光的波长没有依赖关系[3]. 米散射理论解释了天空的云朵为什么呈现白色. 云朵是由尺度与太阳光的波长差不多的水珠构成的，这些水珠对太阳光产生了米散射，散射光的颜色和太阳光一样呈白色. 1869 年，爱尔兰的安裘斯(Andrews)发现当均匀流体介质的温度达到临界点时，由该介质散射的散射光呈现不透明的乳白色，称为临界乳光[4]. 英国的汤姆孙(Thomson)研究指出，入射平面电磁波的电场引起自由电子振荡，加速了的电荷产生偶极辐射引起了散射，被称为汤姆孙散射[5]. 汤姆孙因通过气体导电理论和实验研究发现了电子而获得 1906 年诺贝尔物理学奖. 1908 年，波兰的斯莫卢霍夫斯基(Smoluchowski)研究了均匀流体系统的光散射，发现由于分子的热运动，均匀介质内部的密度发生变化，密度在临界点附近的强烈起伏使得散射光增强，这就是光散射的临界乳光现象[6]. 1910 年，爱因斯坦(Einstein)从实验和理论上研究了流体介质体系的热起伏，指出介质均匀性受密度起伏的扰动，密度起伏的振幅在临界点大大增强. 这是由于体系达到临界点时体模量趋于零的缘故[7]. 爱因斯坦在理论和实验上证实了光散射起伏、入射光子

和散射光子三者之间的动量守恒关系. 20 世纪一二十年代,法国的布里渊(Brillouin)研究与声波有关密度起伏的光散射[8]，入射光与介质分子相互作用引起了声波的多普勒频移，在入射光频率的两边出现对称的散射光边带，被称为布里渊散射. 1922 年，美国的康普顿(Compton)研究发现，一束高能入射光和电子产生的散射后出现一个能量较低的散射光子,同时发射了一个反冲电子，这就是康普顿散射[9]. 康普顿因发现单个 X 射线光子和反冲电子可以在同一时刻出现这一效应,获得了 1927 年诺贝尔物理学奖. 1923 年，奥地利的斯梅克尔(Smekal)等运用玻尔理论研究具有两个量子化能级系统的光散射，预言在入射光频率两边出现边带，存在频移[10]. 1930 年，格罗斯(Gross)首次在液体介质中观察到了布里渊散射对，在液体和固体介质中出现多普勒频移，证实了布里渊散射理论[11]. 在俄国早期文献中将这样的布里渊对称为曼德尔斯塔-布里渊对. 1928 年,印度的拉曼(Raman)在苯等液体中发现在入射光频率的两边出现呈对称式分布的明锐谱线，这是属于一种新的辐射，称为拉曼散射[12]. 拉曼因发现这一新的辐射和所取得许多光散射研究成果而获得了 1930 年诺贝尔物理学奖. 同年，俄国的兰茨堡格(Landsberg)和曼德尔斯塔(Mandelstam)在石英晶体中发现了类似的现象,他们称之谓“并合散射”[13]. 法国的罗卡特(Rocard)[14] 和卡本斯(Cabannes)[15]以及美国的伍德(Wood)等[16]分别证实了拉曼的观察研究的结果. 20 世纪 30 年代我国的吴大猷等开展了原子分子拉曼光谱研究[17]，出版了我国第一部分子振动光谱专著《多原子分子振动光谱和结构》[18]. 1934 年，普拉坎克(Placzek)比较详尽地评述了拉曼效应，对振动拉曼效应进行了较系统的总结[19]. 20 世纪三十至五十年代末，光散射研究处于一个低潮时期. 主要原因来自激发光源太弱的问题. 尽管 1940 年第一个商用双单色仪已经用到光谱仪中，但是由于使用的激发光源大都为水银弧灯、碳弧灯，其功率密度低，激发的散射光信号非常弱，人们难以观测研究较弱的光散射讯号，更谈不上观测研究高阶、非线性光散射效应. 值得指出 20 世纪四五十年代，英国的玻恩(Born)和我国的黄昆出版了重要的著作《晶格动力学理论》，这一专著对此后国内外光散射研究产生了重大的影响[20].

1960 年，麦曼(Maiman)制成了红宝石激光器[21]，光散射的研究发展进入了全新的阶段. 由于激光器的单色性好、方向性强、功率密度高，用它作为激发光源，其激发效率大大提高. 1962 年，珀托(Porto)和伍德(Wood)报道运用脉冲红宝石激光器作为拉曼光谱的激发光源[22]. 同年，伍德等人报道了高阶极化率有关的受激散射过程，他们观测研究了场强的高阶项引起的非线性光散射效应[23]. 近红外半导体激光具有强的边带抑制本领，优良的模稳定性，强的抑制荧光能力，及其寿命长功耗小体积小等特点，与钕掺杂钒酸钇(Nd:YVO_4)等固体激光器以及小型小功率空冷气体激光器等均适合用作小型激光拉曼光谱仪的激发光源. 飞秒时域的钛宝石激光器适合于超快过程中非线性(相干)拉曼散射的激发光源. 连续波激光

用作自发(线性)光散射谱仪的激发光源. 连续波输出 He-Cd 激光器的 325 nm 紫外线激发实现紫外拉曼散射. 连续波 Ar 离子激光泵浦染料激光器，在较宽的频谱范围实现共振拉曼散射，氩离子激光线 488 nm 和 514.5 nm 经倍频后输出 244 nm 和 257 nm 的紫外线可以实现紫外拉曼散射和紫外共振拉曼散射，增强散射截面，抑制荧光. 脉冲激光器为非线性光散射提供强有力的激发光源.

色散和光电转换系统的进展，提高了光谱仪的检测水平. 高质量的全息光栅大幅度提高了色散本领和抑制杂散光能力. 单通道的光电倍增管(PMT)具备分辨率高灵敏度高的优点. 为提高检测速度和灵敏度，改善信噪比，发展了光学多通道分析器(OMA)系统. 从单通道的光电倍增管发展多通道光电转换器件经历了硅增强靶，光电二极管阵列，电荷注入器件，以及电荷耦合器件(CCD)的发展过程. 1970 年，美国贝尔实验室的博伊尔(Boyle)和史密斯(Smith)研制了首个 CCD 器件[24]，17 年后的 1987 年，CCD 作为光电检测器开始应用到了光谱仪上[25]. CCD 用于光谱仪的光电转换装置大大提高了信噪比和光电转换效率，检测灵敏度提高了约两个数量级，大大缩短了散射谱测量时间. 为抑制瑞利线，一种体积小的全息布拉格衍射滤波器用于拉曼光谱仪系统[26]. 这种被称为陷波(Notch)滤波器的装置具有窄的带宽，平滑的滤波边沿. 它配合单色仪(无需双单色仪)，采用一级陷波滤波器能滤去 100 波数以下，两级串接陷波滤波器能滤去 50 甚至 30 波数以下瑞利弹性散射. 配合小型空冷气体氩离子激光器、氦-氖激光器、半导体激光器等能够使拉曼光谱仪实现小型化.

1966 年，出现了微区拉曼光谱技术，其微区分辨率达到 1~2 μm. 1991 年，点分析的共焦显微镜技术引进了拉曼光谱仪系统. 近年来发展的显微图像技术，可以在 x-y 平面扫描，直接记录样品的二维拉曼图像，从而在较大面积范围(200 μm^2)获得有关拉曼带信息，便于快速分析表面区域的成分和微结构. 该项技术将点分析和线扫描分析技术进行有机的结合[27]，通过调节通光孔经大小改变聚焦深度，能够对样品进行不同深度层面的共焦测量，提高了拉曼影像的对比度，抑制了荧光. 借助计算机技术实现三维成分、微结构测量分析，从而获得三维立体拉曼信息. 光纤光学，集成光学，微光光学与激光二极管的结合，扩展了拉曼光谱仪的分析能力. 光纤用于拉曼光谱仪，不仅增强了传输的变通性，而且特别适用于取样困难的场合，如高温有毒取样环境的拉曼光谱检测[28].

1974 年，在银电极上吸附吡啶的拉曼散射中发现了表面增强拉曼效应[29]，后来实验发现在许多表面活性衬底上吸附分子构成的体系存在拉曼增强效应. 单分子层的拉曼散射截面比大块分子的提高了 10^4~10^6 数量级，由此形成一个活跃的表面科学研究领域——表面增强拉曼光谱学(SERS). 20 世纪 90 年代以来，SERS 研究取得了重要的进展，发现单分子和单纳米粒子的巨表面增强拉曼效应，拉曼增强因子达到了 10^{14}~10^{15} 数量级[30,31]；拉曼光谱仪和扫描探针显微术(STM)、原

子力显微镜(AFM)以及近场光学显微镜(SNOM)结合，发展了针尖增强拉曼光谱学(TERS)[32]. 与此同时，提出了新的模型研究单分子吸附在金属粒子集聚体的巨增强效应[33]. 在经典电磁增强和电荷转移化学增强基础上，寻求新的理论解释.

自布里渊开展各向同性物体声学声子激发和密度起伏的光散射理论研究以来，研究颗粒在单色相干激光作用下散射强度随时间变化关系的动态光散射(也称准弹性光散射)获得了发展. 液体的动态光散射的重要实验结果相继出现[34]. 然而和拉曼散射相类似，直到激光器以及光电倍增管出现提供强的激发光源和光电转换本领后，动态光散射研究发展才更上新的台阶. 有关凝胶、膜囊、胶态分散体等的动态光散射研究获得重要的结果[34]. 1964 年，光子关联谱仪的出现对化学、生物、医学、物理、材料和环境科学等学科领域的动态光散射研究提供了强有力的实验技术[35,36]. 1989 年，交叉关联技术的出现解决了抑制浓度较高的体系出现的多重散射问题[37,38]，1997 年，提出了三维交叉关联技术(3D-SLS)，适用于研究混浊样品的静态光散射，测定强散射样品的微分散射截面[39]. 此后的静态和动态光散射得到了蓬勃发展.

布里渊散射谱仪的心脏是法布里-珀罗(F-P)干涉仪. 布里渊光谱仪经历了几个重要的发展阶段：初期通过调节气压使 F-P 干涉仪镜进行扫描，获得一定自由谱范围的布里渊谱. 1963 年出现了第一个气压扫描型 F-P 干涉仪[40]. 然后出现了压电扫描型，通过改变加在 F-P 干涉仪的一个可动镜上压电元件(锆钛酸铅 PZT 压电陶瓷)的电压，将线性的锯齿波电压转换成机械能实现可动镜扫描. 为提高对比度，从单通 F-P 干涉仪发展成多通(例如三通，五通，七通，乃至九通)型布里渊光谱仪. 为在测量布里渊谱时抑制高频拉曼谱，采用一个光栅或者干涉滤波器插入 F-P 干涉仪和出口针孔之间予以解决. 继克服由于带通太宽不能将布里渊谱的斯托克斯谱和反斯托克斯散射谱分开的问题，发展了两个 F-P 干涉仪的串接(tendem)型布里渊谱仪. 1980~1981 年桑达科克(Sandercock)[41]、迪尔(Dil)等[42]研制了压电晶体驱动扫描串接型 F-P 干涉仪，克服布里渊散射的斯托克斯和反斯托克斯谱的重叠问题，改善锐度，提高灵敏度，适合于低维表面模、界面模、折叠声子模、高阶自旋波激发等测量研究.

拉曼光谱仪经历了一个不断发展的过程: 首先出现色散型拉曼光谱仪，然后出现傅里叶变换拉曼光谱仪，强烈地抑制荧光并完成快速测量. 共振拉曼光谱仪增强了散射截面，提高了灵敏度，增强荧光抑制本领. 紫外拉曼光谱仪在抑制荧光的同时，由于波长短、穿透深度浅，能够获得薄层和表面的信息，成为表面科学研究的重要技术之一. 1964 年运用迈克耳孙干涉仪记录了近红外激发的拉曼光谱仪[43]，然而，由于激发功率小，一直到 1986 年，由于掺钕-钇铝石榴石红外激光器的出现和集成芯片计算机的发展，才出现商用的傅里叶变换(FT)拉曼光谱仪[44]. 一类不同于以往色散型的 FT 拉曼光谱仪具有有效快速处理拉曼光谱能力

以及强的荧光抑制本领. 结合超快脉冲技术发展了非线性(相干)光散射技术，包括相干拉曼光谱技术、受激布里渊散射、受激瑞利散射、时间分辨米散射等技术，它们的优点是抑制荧光和抗热辐射能力强、信噪比高、相干性好、吸收效率高. 非线性(相干)拉曼光谱仪涉及多种技术，包括研究瞬态过程的时间分辨拉曼光谱[45,46]. 即以时域为纳秒(1ns=10^{-9}s)，皮秒(1ps=10^{-12}s)，飞秒(1fs=10^{-15}s)的快速脉冲激发样品，以另一个快脉冲接收散射信号，可以研究原子、分子的瞬态动力学过程. 20 世纪末，时域更小的超快技术，即阿秒(1as=10^{-18}s)技术直接观察到了电子的瞬态过程. 理论上已经确定有可能出现仄秒(1zs=10^{-21}s)的超快技术. 双光子和三光子过程的超拉曼散射[47,48]，三光子过程的受激拉曼光谱[49,50]；四光子过程的相干反斯托克斯拉曼光谱(CARS)[51,52]和在 CARS 基础上发展的多光子 CARS 显微镜[53~55]等相干拉曼散射显示了信号强、方向性好、收集效率高、空间分辨率高等特点，加上由于反斯托克斯信号频率高于激光激发频率，即使在荧光背景下尚可以测量 CARS 信号. 它们在细胞生物、生物化学、凝聚相材料等领域的时间分辨和空间分辨的振动动力学研究上显示强的能力. 结合表面拉曼增强技术，大大提高了空间分辨率，将超细尺度材料、单分子材料的结构振动特性的研究推向新的阶段. 将近场扫描光学显微镜(SNOM)和拉曼光谱仪结合形成的近场拉曼光谱仪给出超高空间分辨率(~10nm)，并具有大的增强因子，因此将拉曼光谱技术推向超高空间分辨率下研究超细尺度的新阶段[56~59]. 另外，2005 年，大阪大学开发成功激光扫描显微镜“Raman-11”. 它的分辨率达到 200nm，可以显示细胞的彩色画面，直接观察活细胞，检测化合物半导体成膜过程中的偏离特性等[60].

光散射的研究工作在国内外相当活跃. 第一届国际光散射会议于 1969 年在加拿大渥太华召开. 从 1970 年第二届开始决定每两年举行一次国际会议，会议名称改为国际拉曼光谱会议. 1969~2006 年共召开了 20 届会议. 表 1-1-1 列出了届历国际拉曼光谱会议的时间和地点. 自 1981 年开始，国内每两年举行一次全国光散射会议，两次大会间的年份召开小型专题光散射会议，至 2005 年已举办了 13 届全国光散射会议.

表 1-1-1　国际拉曼光谱会议

序号	时间	地点	序号	时间	地点
1	1969	Ottawa，Canada	7	1980	Ottawa，Canada
2	1970	Oxford，UK	8	1982	Bordeaux，France
3	1972	Reims，France	9	1984	Tokyo，Japan
4	1974	Brunswick，Maine，USA	10	1986	Eugene，Oregon，USA
5	1976	Greiburg，Germany	11	1988	London，UK
6	1978	Bangalore，India	12	1990	Columbia，South Carolina，USA

续表

序号	时间	地点	序号	时间	地点
13	1992	Wurzburg，Germany	17	2000	Beijing，China
14	1994	HongKong & Guangzhou，China	18	2002	Budabest，Hungry
15	1996	Pittsburgh，USA	19	2004	Golden Coast，Australia
16	1998	Cape Town，South Africa	20	2006	Yokohama，Japan

1.2 光散射的分类

1.2.1 光散射公式

当一束光照射在物体上，物质内的带电粒子，电子和质子在入射电磁波作用下产生振荡. 受到电磁波加速的电荷又在各个方向辐射电磁波. 这一过程称为“次级辐射”. 我们可以用一个简单的公式来描述光的散射过程

$$散射=激发+再辐射 \tag{1.2.1}$$

这里受到光照物质的再辐射就是光散射. 受到激发的电荷除了通过再辐射辐射电磁能以外，还会将一部分入射的电磁能转变成其他形式的能量，比如转变成热能，这是和散射相关的吸收过程.

标准温度和压力下的气体分子间的平均间距为几十埃，固体、液体的分子间距在几埃或者十几埃量级. 它们的平均间距比可见光的波长(几千埃)小若干数量级. 从光波尺度衡量，固体液体和许多气体属于连续的不均匀的稠密介质. 入射电磁波受这样的体系的散射是与其微观不均匀性有关的. 在上述体系中分子除了受到入射场的作用外，还受到周围其他分子产生的二次场的作用，该二次场是和作用在分子上的入射场有关. 所以实际上我门面临的是要解分子间相互关联的一个电磁多体散射问题. 理论上常采用平均场替代多体形成的复杂场作用，解多体散射问题.

1.2.2 反射,折射和散射

西尔弗曼(Silverman)[61]在他的著作《波与粒子》中描述光散射在光学中的重要性时这样写道：“物理光学的每个方面实际上是光散射的一个例子.”光学中许多物理现象属于光散射范畴. 狭缝光栅的衍射、粗糙表面的漫反射、光滑表面或界面的反射、折射等都是所属之列. 这里我们简要地讨论光学表面的反射、折射和光散射之间的关系.

当一束入射光照射在透明介质上时，被照射的分子附近的场使这个分子感生一个振荡偶极矩，它的振荡引起了次级偶极辐射. 在介质外面次级波的叠加产生

了反射波；在介质里面这些次级波互相叠加，同时也叠加在入射波上产生了折射波. 折射波的传播速度具有 $v=c/n$ 的关系，其中 c 是真空中的光速，n 是介质的折射率. 折射率和分子极化率以及单位体积中的分子数有关. 由此可见，由折射率 n 描述的光的折射是一个与构成介质的许多分子的散射相关的物理过程.

1.2.3 光散射的分类

光散射按散射前后能量的变化与否可分为非弹性光散射和弹性光散射. 一束频率为 ω_i 的入射光照射在物体上，如果散射光的频率 ω_s 等于入射光的频率 ω_i ，称其为光的弹性散射，即散射前后入射光和散射光的能量没有发生变化，这一情况类似于力学中的弹性碰撞，碰撞前后没有能量损失. 如果散射光的频率 ω_s 不等于入射光的频率 ω_i ，称其为光的非弹性散射，即散射前后能量发生了变化. 静态瑞利散射和米散射属于光的弹性散射. 因为瑞利散射和米散射的谱范围非常窄(几兆赫以下)，相对于整个光散射谱，其散射前后的能量变化微乎其微，可以认为其能量没有发生什么变化. 动态光散射则被称为与多普勒频移有关的准弹性光散射. 布里渊散射、拉曼散射属于光的非弹性散射，它们在散射前后的能量发生了变化. 值得注意，汤姆孙散射也属于弹性散射，散射频率几乎和入射频率相同，只是由于电子的运动产生一些多普勒频移. 康普顿散射则属于光的非弹性散射，因为入射光受到电子的散射，在不同于原来入射光方向产生一个比入射光能量低的散射光(散射光频率 ω_c 比入射光频率 ω_i 低).

从入射激光的功率密度考虑，光散射可以分为线性光散射(即自发光散射) 和非线性光散射两类. 若入射光场较小时，例如采用连续输出的氦氖激光器、氩离子激光器等作为入射激发光源，此时场强二次以上的高阶项对极化没有什么贡献，极化只和场强的一次项有关，这是一个线性光散射过程，也称自发光散射过程. 常规的拉曼散射和布里渊散射均属于自发光散射. 如果入射光场 E 较强时，比如以一个巨脉冲激光($E > 10^9$V/m)照射在样品上，极化不仅与场强的一次项，而且与场强的二次项、三次项等高阶项有关[62]，这就形成了非线性光散射过程. 非线性光散射过程包括受激拉曼散射、受激布里渊散射，反拉曼散射，超拉曼散射以及相干反斯托克斯拉曼散射等. 与常规的自发光散射(线性散射)相比，非线性光散射具有抑制荧光和抑制热辐射能力强，信噪比高，相干性好以及收集效率高等优点. 值得指出，当入射光的频率很高(入射功率$>10^{18}$W/cm^2)，电子以接近光速进行振荡，电子的有效质量增加，这属于非线性的汤姆孙散射.

下面我们分节简要地介绍瑞利散射、米散射和动态光散射，布里渊散射，拉曼散射，也包括汤姆孙散射和康普顿散射.

1.3　瑞利散射，米散射和动态光散射

1.3.1　瑞利散射

1899 年，英国的瑞利研究了空气中微粒对太阳光的散射．如图 1-3-1 所示，若微粒的半径比入射光波长小得多，微粒之间的距离远大于入射光波长，则可以不考虑微粒之间的相互作用，散射光在正向和反向的散射强度几乎相等．微粒引起的散射光强度具有以下关系[2]：

$$I_{\mathrm{s}} = I_{\mathrm{i}} \frac{9\pi^2 NV^2}{2} \cdot \frac{1}{\lambda_{\mathrm{i}}^4 r^2} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right)^2 \left(1 + \cos^2 \theta \right) \tag{1.3.1}$$

式中 I_{i} 和 λ_{i} 分别为入射光的强度和波长，N 为光照射的散射体积 V 内散射粒子数，ε 和 ε_0 分别为散射粒子内和真空中的介电常量，$\boldsymbol{r}$ 为散射体积中心至测量点的位矢，θ 为散射角，即入射光和散射光之间的夹角．

由瑞利散射强度公式可知，散射光强和入射光波长呈四次方反比关系．波长愈短散射愈强．太阳光中波长较短的蓝、紫光比波长较长的红光散射强，从而解释了晴朗的天空呈现蓝色．也可以解释清晨在峡谷中观察到的太阳光为什么呈现橙红色，那是因为清晨(或日落时)太阳光穿过了较长距离的大气层，经历了大气层中微粒的多重散射，其中余留的长波成分较多的缘故．瑞利从太阳光穿过大气层所引起的衰减估算了阿伏伽德罗常量 N_0．人们发现实际的空气对太阳光的散射强度是由上述瑞利公式计算的两倍大，其原因是瑞利公式只考虑了太阳光直接照射地球的散射光强度，没有计及地球表面反射的太阳光对空气微粒散射光强度的贡献．

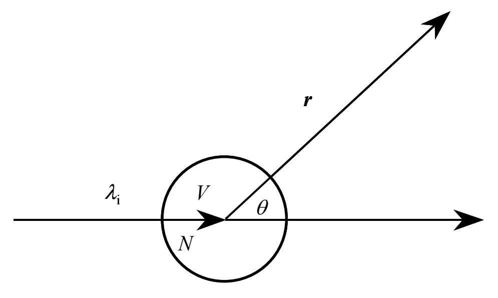


图 1-3-1　空气中微粒的瑞利散射．

瑞利散射分为静态瑞利散射和动态瑞利散射，动态瑞利散射还称为准弹性瑞利散射．式(1.3.1)是描述微粒尺寸远小于入射光波长下($d \ll \lambda_{\mathrm{i}}$)静态瑞利光散射公式．静态光散射可以获得稀薄气体，稀薄溶液，溶胶等粒子的浓度，浊度，透射

率权重平均分子量，均方根回旋半径，第二位力(维里)系数，样品各向异性等信息. 如果粒子的尺寸较大，但仍小于入射波长($d<\lambda_i$)，则必须考虑相位的影响，需要对测量结果进行校正. 实际的气体液体介质的原子分子处于无规则的运动状态，由于它们以不同的速度在不同方向作无规则运动，因而瑞利散射经历着频率加宽有关的多普勒频移，这就构成了动态瑞利散射. 通过动态瑞利散射对谱线宽度测量可获得大分子和胶体粒子的流体力学半径分布，溶液中粒子的扩散系数、相干长度、弛豫时间等重要信息.

1.3.2　米散射

另一类光的弹性散射称为米散射，这是由英国的米提出的大粒子对光场平面波的散射[3]. 例如花粉、尘埃、烟雾、水滴等微粒的尺度可以与入射光波长比拟或者大于入射光波长，这时散射光的强度与入射光的波长没有依赖关系，散射光强度的角分布关系相当复杂. 米散射解释了天空中的云朵为什么呈现白色. 云朵是由水珠构成的，这些尺寸与太阳光的波长差不多的水珠对太阳光产生了米散射. 一些胶体悬浮液呈现乳白色也是米散射的结果. 利用米散射可以对大气烟雾，雨点以及夜间发光云团进行测量研究[63~66].

1.3.3　动态光散射

当入射光照射在一个包含散射粒子的体系，由于粒子在进行热运动，散射光产生了多普勒频移. 散射波长具有如下的表示关系：

$$\lambda = \lambda_i (1 + v / c) \tag{1.3.2}$$

其中λ_i是入射光波长，v 是颗粒运动的速度，c 是光速. 因颗粒运动产生的散射光强度随时间的涨落，就是动态光散射.

动态光散射也被称作准弹性光散射，这是因为它的频谱处于弹性光散射(瑞利散射和米散射)和非弹性的布里渊散射之间. 动态光散射的研究只是当激光作为相干光源，光电倍增管作为光电检测器发展了光子相关谱仪以后才出现的变革性的发展. 因而动态光散射也被称为激光光散射(这一称谓尽管笼统了些，但是还是在用着). 实际上前述的静态瑞利散射属于静态光散射，动态瑞利散射属于动态光散射的范畴.

1.4　布里渊散射

1914~1922 年，法国的布里渊研究了与声波有关的密度起伏引起的非弹性光散射. 假定密度起伏正比于长波长的能量，在一定的入射波长和散射角情况下，

超声振动频率可以表示为

$$\nu = \frac{\mu}{\lambda_i}[2(1-\cos\theta)] \tag{1.4.1}$$

其中μ 是声速，λ_i 是入射光波长, θ是散射角. 布里渊研究了频率为ν_i 的光波与频率为ν 的超声波的相互作用. 如图 1-4-1 所示, 平面超声波沿着液体和固体传播时产生一系列低密度和高密度疏密相间的平面, 以声速μ向前运动. 这些密度不同的平面以一种选择的方式对光波产生反射. 假如平面超声波处于静止状态，这相当于 X 射线学中晶面的布拉格散射. 频率为ν_i 的入射波与频率为ν的超声波的相互作用产生了频率为$\nu_i\pm\nu$的两个散射束. 它们以边带分别在入射光频率ν_i 的低端$(\nu_i-\nu)$和高端$(\nu_i+\nu)$呈对称分布的, 这就是布里渊散射. $(\nu_i-\nu)$属于斯托克斯布里渊频移，$(\nu_i+\nu)$称为反斯托克斯布里渊频移. 斯托克斯和反斯托克斯布里渊散射均满足动量守恒和能量守恒关系. 与拉曼散射一样，满足玻耳兹曼统计分布，反斯托克斯布里渊谱线的强度比斯托克斯谱线的强度低.

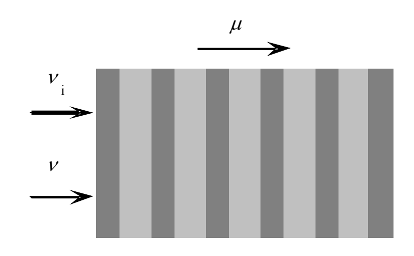


图 1-4-1　布里渊散射示意图.

布里渊散射研究液体或气体密度起伏引起的光散射，以及研究固体的长波长声学声子模和铁磁、亚铁磁材料磁振子或自旋波引起的光散射. 布里渊光谱测量散射光的能谱和极化，由布里渊谱的频移可以求出介质中的声速；布里渊谱峰宽度可以得知声衰减或起伏的寿命. 由这两个基本参量可以得到弹性常量、压缩系数、体滞弹性等参量.

按入射光的能量大小考虑，布里渊散射也可以分为线性(自发)布里渊散射和非线性的受激布里渊散射两个基本类型. 入射光的功率密度小于阈值功率密度 10^8~10^9W/cm^2 则归入线性(自发)布里渊散射；入射光的功率密度大于这一阈值则为受激布里渊散射. 常见的用氩离子激光器输出的激光作激发光源的布里渊散射装置构成了典型的线性(自发)布里渊散射系统；当以一个功率输出高的巨脉冲激光器，如钇铝石榴石(YAG)激光器，发射的激光作激发光源时，场强的二次以上的高次项对散射产生贡献，于是构成受激布里渊散射.

1.5　拉曼散射

1928 年，印度的拉曼以水银灯照射苯等液体，发现在入射光频率ω_i的两边出现呈对称分布的频率为$\omega_\mathrm{i}-\omega$和$\omega_\mathrm{i}+\omega$的散射边带，这就是由于拉曼效应引起的散射辐射谱带. 前者小于入射光频率的边带称为斯托克斯谱带，后者大于入射光频率的边带称为反斯托克斯谱带. 这里ω是入射光所照射的介质的元激发频率.

在各向异性的分子系统中，分子极化率是一个张量，光场感应引起的极化率可以展开成正则坐标的级数，一级导数项对应于一级拉曼散射，二级导数项对应于二级拉曼散射，高级导数项对应于高级拉曼散射. 从量子能级考虑，入射光子和分子碰撞引起了光的能量减少或增加，相应于斯托克斯和反斯托克斯拉曼散射. 我们以双原子分子的振动能级为例讨论拉曼散射过程. 图 1-5-1 给出了双原子分子的振动能级图. 光散射的过程简要地描述如下：频率为ω_i的入射光照射在分子上后，分子被激发到虚态(粒子在该态的寿命较短，虚态的能量比分子的电子能级低，因而不出现吸收现象). 分子能够回到激发态“1”振动能级，发射一个光子，其能量减少为$\hbar(\omega_\mathrm{i}-\omega_1)$，这称作斯托克斯拉曼散射；处在振动激发态上的分子被激发到虚态以后也能回到基态“0”，发射一个光子，其能量增加为$\hbar(\omega_\mathrm{i}+\omega_1)$，这被称作反斯托克斯拉曼散射. 根据玻耳兹曼统计分布，处在激发能级上的粒子布居数总是少于处于基态的粒子布居数，所以反斯托克斯拉曼谱线的强度总是比斯托克斯谱线弱. 斯托克斯和反斯托克斯拉曼散射场满足动量守恒和能量守恒关系.

从图 1-5-1 也可以清楚地看到，处于基态“0”的分子由入射激光激发到虚态后能回到基态“0”；处在激发态“1”振动能级的分子由入射激光激发到虚态后也能回到激发态“1”. 这两个过程均属于弹性的瑞利散射.

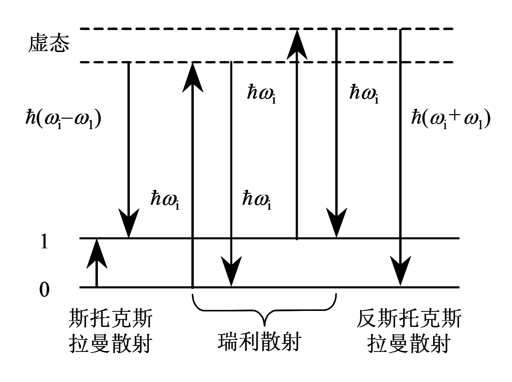


图 1-5-1　双原子分子振动能级图.

从激光光源的功率密度考虑，拉曼散射可分为线性拉曼散射(即自发拉曼散射)和非线性拉曼散射也称相干拉曼散射. 若入射光场较小时，例如用一个连续输出的氩离子激光器作为入射激光光源，此时只需考虑场的一次项贡献，极化和场强呈线性关系 $\boldsymbol{P} = \alpha\boldsymbol{E}$，其中比例常数$\alpha$称作极化系数; 如果入射光场较强，比如以一个巨脉冲激光(E>10^9V/m)照射在样品上，极化与场强之间除了有线性项，还具有非线性项的依赖关系

$$\boldsymbol{P} = \alpha\boldsymbol{E} + \beta\boldsymbol{E}^2 + \gamma\boldsymbol{E}^3 + \cdots \tag{1.5.1}$$

式中β和γ是与非线性拉曼散射有关的极化系数，分别称为三波混频(或称二次谐波产生)有关的第一超极化率和四波混频(或称三次谐波产生)有关的第二超极化率. 非线性拉曼散射包括三光子过程的受激拉曼散射(SRS)，反拉曼散射(IRS)，超拉曼散射(HRS)，四光子过程的相干反斯托克斯拉曼光谱(CARS)，拉曼感应克尔效应光谱(RIKES)，光学外差拉曼感应克尔效应(OHD-RIKES)，相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)等.

1.6 汤姆孙散射

19 世纪末汤姆孙完成阴极射线管的研究，发现了射线的粒子性，其质量比最轻的氢原子还小. 汤姆孙因此获得了 1906 年诺贝尔物理学奖.

汤姆孙散射描述自由电子受电磁辐射引起的散射，它的基本过程如下：入射平面电磁波引起自由电子以入射波的频率振荡，加速了的电荷产生偶极辐射. 通常情况下，电子的集合占有的体积比入射波长的线度大，处在自由空间电子的辐射场不相干的叠加导致了偶极辐射场即散射场，其散射强度为单个电子的辐射强度乘以散射粒子的数目；散射频率几乎和入射频率相同，只是由于电子的运动产生一些多普勒频移. 散射截面等于$(8\pi/3)r_e^2=2.22\times10^{-25}\text{cm}^2$($r_e$ 是经典电子半径). 这个散射截面比双原子分子瑞利散射的截面约大两个数量级. 汤姆孙散射的实验观测直到六十年代激光器出现以后才实现，这是因为当时的激发光源碳弧灯功率密度太低. 经典的汤姆孙散射是一个电量为 e 质量为 m 的电子受到电磁场的辐射. 被入射波照射的电子在汤姆孙散射期间没有出现什么频移. 光辐射的频率不发生改变,光的磁场分量也不参与该过程. 这是一个线性的汤姆孙散射. 如果入射光的频率很高，入射功率超过 10^{18}W/cm^2，电子以趋近光的速度进行振荡，磁场和电场对电子的运动产生相当可观的影响，电子的有效质量将增加. 因此电子不是按直线运动，而是按八型图(figure of eight patterns)作非线性的颤动，这时散射光子以入射光的一组谐频进行辐射，每个谐频具有自己的角分布. 这归入非线性汤姆孙散射. 如果入射光来自一个超高功率的激光器，入射光子的密度极其高，这时

汤姆孙散射涉及了相对论效应. 散射中产生的相干谐频可以作为 X 射线源，因而具有潜在的应用[66,67]. 当入射光的能量高到可以与电子的静止质能比拟时，量子力学效应起主导作用，这就成了康普顿散射.

汤姆孙散射中的电子受到如下入射电磁场的作用

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{i}} = \boldsymbol{e}_{\mathrm{i}} E_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \tag{1.6.1}$$

带电粒子的运动方程为

$$m\ddot{\boldsymbol{r}} = -e\boldsymbol{E} \tag{1.6.2}$$

在偶极近似下，单位立体角内辐射的功率为

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{e^2}{16\pi^2\varepsilon_0 c^3}\langle a^2\rangle \sin^2\theta \tag{1.6.3}$$

其中 ε_0 是真空介电常量,θ 是散射角，$\langle a^2\rangle$表示加速度平方的时间平均，具有表达式

$$\langle a^2\rangle = \frac{e^2}{2m^2}|E_0|^2 \tag{1.6.4}$$

因此

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}\Omega} = r_{\mathrm{e}}^2 I_{\mathrm{i}} \sin^2\theta \tag{1.6.5}$$

其中 r_{e} 是经典的电子半径($=\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2}=2.8\times10^{-15}\mathrm{m}$)，$I_{\mathrm{i}} = \dfrac{\varepsilon_0 c|E_0|^2}{2}$ 是单位时间单位面积内的入射能量. 微分散射截面有

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}\Omega}\bigg/ I_{\mathrm{i}} = r_{\mathrm{e}}^2 \sin^2\theta \tag{1.6.6}$$

总的汤姆孙散射截面为

$$\sigma = 2\pi r_{\mathrm{e}}^2 \int_0^{\pi} \sin\theta \sin^2\theta \,\mathrm{d}\theta = \frac{8\pi}{3} r_{\mathrm{e}}^2 \tag{1.6.7}$$

1.7 康普顿散射

1922 年，康普顿进行了光和电子相互作用的研究. 如图 1-7-1 所示，当一束光照射到一个原子系统，若入射光的能量 $\hbar\omega_i$ 大于电子在原子中的结合能，达到 $\hbar\omega \sim m_0c^2$(例如能量达到 0.5~3.5 MeV)，其中 m_0 为电子的静止质量，c 为光速，则入射光受到电子的散射，在不同于原来入射光方向产生一个比入射光能量低的散射光，即频率为 $\hbar\omega_c$ 的康普顿散射光子, 同时产生一个反冲电子 e_a, 这就是康普顿散射. 图中θ 称为康普顿散射角，是康普顿散射光子和入射光子之间的夹角，ϕ 是散射(反冲)电子与入射光之间的夹角. 如果散射光子还具有足够的能量，这一过程可以重复进行下去. 由于光子能量的下降，相应的散射波长有所增加，出现所谓的“红移”现象. 如果所研究的材料存在自由电子，康普顿散射则出现在所有的光子能量上, 因此出现在所有的波长上.

康普顿发现散射光的波长不同于入射光的波长，用经典的光波图像不能予以解释，因为波长不能在散射前后发生变化. 他用光的粒子图像，即将光当作具有动量 $p = h/\lambda$的光子, 给予了满意的诠释. X 射线由电子产生的康普顿散射常常被引为光具有粒子性的实验证据.

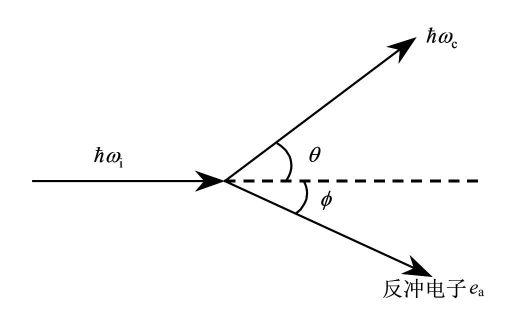


图 1-7-1 康普顿散射示意图.

康普顿用 X 射线作为光源，进行康普顿散射实验, 发现散射波长 λ_c 和入射波长 λ_i 具有如下关系，这被称作康普顿方程

$$\lambda_c = \lambda_i + \frac{h}{m_0c}(1-\cos\theta) \tag{1.7.1}$$

这里 m_0=9.11×10^{-31}kg 是电子的静止质量. 康普顿散射波长近似为$\lambda_c \approx [\lambda_i + 0.0024(1-\cos\theta)]$nm. 由于散射光波长和入射光波长之差如此之小，用波长为 500nm 量级的可见光很难检测出这样小的差异. 但是对于具有 1Å 波长的 X 射线

来说，其效应则相当大. 因此运用 X 射线成功地证实了康普顿散射.

康普顿散射截面可以表示如下[65,66]：

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{r_{\mathrm{e}}^{2}}{2}\left\{\frac{1+\cos^{2}\theta}{[1+\gamma(1-\cos\theta)]^{2}}\right\}\left\{1+\frac{\gamma^{2}(1-\cos\theta)^{2}}{(1+\cos^{2}\theta)[1+\gamma(1-\cos\theta)]}\right\} \tag{1.7.2}$$

其中γ是康普顿散射光子能量相对于电子静止能量的比值,$\gamma=\hbar\omega_{\mathrm{c}}/\left(m_{0}c^{2}\right)$，当$\gamma$ <<1 即康普顿散射光子能量远小于电子静止能量时,式(1.7.2)退化为汤姆孙散射截面

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\propto r_{\mathrm{e}}^{2}=C(C\ \text{为常数}) \tag{1.7.3}$$

在实验上，康普顿散射截面可以由下面的公式得到

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{N_{\mathrm{T}}}{(\mathrm{d}\Omega)NI_{0}} \tag{1.7.4}$$

其中 N_{T} 是每秒到达检测器的粒子数[68]，N 是置于入射光路径中靶上的总电子数，I_0 是γ 射线在靶上的通量密度[69].

人们试图用连续波电磁理论来调停量子观点没有成功，康普顿则观察到 X 射线光子和反冲电子在同一时刻出现. 康普顿因这一重要物理现象的发现，与在云雾室中发现反冲电子轨迹的威耳逊(Wilson)共同获得了 1927 年诺贝尔物理学奖.

1.8 光散射技术的应用

光散射技术的应用相当广泛，其应用的领域和场合可以列举如下：研究固体的元激发，包括声子，极化声子(激元)，激子，磁振子，朗道能级分裂，杨-特勒效应电子模，无公度体系振幅子相位子等; 研究相变，包括位移型(软模)相变，有序-无序型相变，混合型相变，无公度相变，铁电相变，铁磁相变，量子顺电体相变，铁磁铁电材料相变，玻璃相变，陶瓷相变，生物相变，液晶相变，构象转变，压力相变等; 研究材料的振动谱和声子谱，包括多种透明和不透明材料，氧化物材料，超导材料，半导体材料，半磁性半导体材料，聚合物材料，无机有机材料，金属有机化合物材料，生物材料，矿物材料，包裹体材料，纳米材料，薄膜材料，超晶格材料，单晶多晶非晶材料等的振动谱，声学声子谱和光学声子谱; 研究多种效应，包括界面效应，尺寸效应，量子效应，声子限制效应，介电限域效应，

应力效应，应变效应，费米共振和方诺效应等；研究电子散射，包括施主受主散射，稀土离子散射，等离子体散射，半导体键角，无序性，量子点量子线振动特性，半导体纳米晶的声学声子限制效应和半导体纳米线的光学声子限制效应，纳米结构半导体自旋反转拉曼散射，半导体微腔的拉曼散射和共振瑞利散射，半导体-金属界面声子谱，半导体超晶格包括应变层超晶格和量子阱的拉曼散射，载流子浓度的拉曼光谱测量; 研究一维三维和无序聚合物的振动光谱，聚合物玻璃相变和胶体相变，聚合物薄膜纳米结构布里渊散射和拉曼散射，聚合物-碳纳米管拉曼光谱，聚合物薄膜玻璃相变的拉曼光谱和声子弛豫的布里渊光谱，聚合物动态中心峰的布里渊谱，聚合物分子形态，链结构，反应机制，拉伸挤压效应，共聚物成分的拉曼光谱等；研究液晶相变，中介相相变，取向序，临界特性，液晶聚合物在电场下的弹性光散射和非弹性拉曼散射；研究高温超导体的晶格振动,能隙，结构相变，无公度特性，振动模间的非线性互作用，声子自能和声子反常效应，声子频率和氧浓度、压力关系，掺杂电荷再分布和相干峰载流子密度效应，铜氧化物超导体的电子拉曼散射和双磁振子拉曼散射,不含铜超导体(WO_3,钙钛矿型 $MgCNi_3$，MgB_2 等)的结构和声子特性；缺陷和包裹体的晶格振动拉曼谱，掺杂应力效应，C_{60} 的晶格振动和声子特性，碳纳米管的结构和声子特性，纳米晶的声子限制效应，相变的尺寸效应和应变效应，薄膜铁电性弱化和铁电相的有限尺寸效应，声子硬化和应力效应，软模硬化的电场效应，磁性膜、多层膜和铁磁线阵列自旋波激发布里渊散射,一维纳米结构(线、管、棒)的声子特性和光谱学特性; 在生物医学方面，拉曼光谱研究蛋白质，细胞，细胞膜，DNA 初级次级结构与动力学，线粒体能量转移，生物组织如血液、牙齿、毛发、皮肤、骨骼、肝、肺、肾、脊锥等特征拉曼谱，癌变(如胃癌、肺癌、食道癌等)，风湿性关节炎，结石病，白内障，病毒，动脉硬化等变异结构成分拉曼谱研究；拉曼光谱研究环境污染，尘埃、微粒结构成分；遥控拉曼测量遥远空间水的含量；工业上通过特征拉曼谱鉴定煤的质量、鉴定水泥中的各个不同相结构与材料质量的关系，催化剂的成分鉴别和修复、材料不均匀性及其结构在位无损检测. 表面增强拉曼散射单分子和单纳米粒子表面巨增强拉曼散射，针尖增强近场拉曼散射等及其在表面科学，表面物理化学，纳米科学等研究中重要作用.

拉曼光谱还在文物鉴定、法学鉴定、医学鉴定等领域发挥重要的作用. 通过比对特征拉曼光谱，能够有效地鉴定宝石，文物，古陶瓷，字画，颜料，油漆，笔迹，指纹，文件，印章，违禁药物，罪犯痕量残留物等.

瑞利散射，米散射和动态光散射研究稀薄气体、溶液、溶胶的粒子尺寸、浓度、权重平均分子量、均方根回旋半径，第二位力系数，大分子和胶体粒子的流体力学半径分布，粒子的扩散系数、相干长度、弛豫时间，研究超声风洞气体团簇动力学，超辐射瑞利散射研究玻色-爱因斯坦凝聚，瑞利散射基础上发展平面多

普勒速度仪和瑞利−米散射多波长椭圆仪，时间分辨飞秒超瑞利散射和受激瑞利散射技术，以及具有集束线型和高信噪比的相干瑞利-布里渊散射，米散射基础上发展了米散射雷达，能够研究大气烟雾、雨点以及夜间发光云团.

激光康普顿散射作为从真空紫外到软 X 射线波长范围的光源，逆康普顿散射可以作为银河系γ星团弥散超紫外发射光源研究银河系各向异性逆康普顿散射. 康普顿散射可以研究核子、质子结构，终态电子-电子间的相互作用. 高分辨率康普顿散射可以研究金属合金的费米面，电子动量密度，电子态电子关联，电荷转移，质子动量转移，自旋密度，高温超导体的电子性质，半导体的电子动量分布，聚合物相变电子电荷再分布以及病理学组织的电子密度等. 非相干汤姆孙散射测量等离子体自由电子的温度和密度，在磁聚焦装置中监视等离子体电子的温度和密度，能够用于材料加工、危险有毒废物的处理、分析仪器的改进、稠密物质的表征等，利用集体汤姆孙散射在锡蒸气中触发真空放电用于半导体光刻的超紫外光源.

上述介绍的光散射技术的应用，将在本书有关章节中讨论，并可以查阅各章所附有关文献尤其是评述论文和专著，以便深入了解和认识.

参 考 文 献

[1] Tyndall J. Proc Roy Soc，1868-1869，17: 223
[2] Rayleigh L. (J. W. Strutt) Phil Mag，1899，47: 375
[3] Mie G. Ann Physik，1908，25: 377; Mie scattering IUPAC Compendium of Chemical Terminology. 2nd ed. 1997.
[4] Andrews T. Phil. Trans Roy Soc，1869，159: 575
[5] Thomson J J. The Corpuscular Theory of Matter. Constable: London Press，1907
[6] Smoluchowski M. Ann Phys，1908，25: 205
[7] Einstein A. Ann Phys，1910，33: 1275
[8] Brillouin L. Compt Rend，1914，158: 1331; Ann Phys (Paris)，1922，17: 88
[9] Compton A. A quantum theory of the scattering of X-rays by light elements. Phys Rev，1923，21: 483
[10] Smekal A. Naturwiss，1923，11: 873
[11] Gross E. Nature，1930，126: 201; 126: 400; 126: 603
[12] Raman C V，Krishnan K S. Nature，1928，121: 501; Proc Roy Soc Lond，1929，122: 23
[13] Landsberg G S. Mandelstam L I. Naturwiss，1928，16: 557
[14] Rocard Y. Compt Rend，1928，186: 1107
[15] Cabannes J. Compt Rend，1928，186: 1201
[16] Woodbury E J，Ng W K. Proc I R E，1962，50: 2367
[17] Shen S T，Yao Y T，Wu T Y. Phys Rev，1937，51: 235
[18] Wu T Y. Vibrational Spectra & Structure of Polyatomic Molecules. Shanghai: China Sci Co，1939
[19] Placzek G. Rayleigh-streuang and Raman-Effekt. Marx E. Handbuch der Radiologie. Vol. **6**，Part 2，Leipzig: Akademische Verlagsgesellschft，1934
[20] Born M，Huang K. Dynamical Theory of Crystals Lattice. Oxford: Oxford University Press，1954
[21] Maiman T H. Nature，1960，187: 493
[22] Porto S P S，Wood D L. J Opt Soc Am，1962，52: 251

[23] Woodbury E J，Ng W K. Proc I R E，1962，50: 2367
[24] Boyle W S，Smith G E. Bell System Tech J，1970，49: 587
[25] Dierker S B，Murray C A，Legrange J D，Schlotter N E. Chem Phys Lett，1987，137: 453
[26] Carrabba et al. The Utilazation of a holographic Bragg diffraction filter for Rayleigh line rejection in Raman spectroscopy. Appl Spectroscopy，1990，44: 1558
[27] Adar F，Dejhaye M，DaSilva E. Evolution of Instrumentation for Detection of the Raman Effect as Driven by Available Technologies and by Developing Applications Waters Symposium. Pittcon，2003
[28] Angel S M，Cooney T F，Skinner H T. Applications of fiber optics in NIR Raman spectroscopy，in Modern Techniques in Raman Spectroscopy，in Laserna J J. eds.，Chichester: Wiley Press，1996
[29] Fleischmann M，Hendra P J，Mcquillan A J. Chem Phys Lett，1974，26: 163
[30] Kneipp K，Wang Y，Kneip H，Perelman L T，Itzkan I，Dasari R R，Feld M S. Phys Rev Lett，1997，78: 1667
[31] Nie S M，Emory S R. Science，1997，275: 1102
[32] Anderson M S. Appl Phys Lett 2000，76: 3130
[33] Corni S，Tomasi J. J Chem Phys，2002，116: 1156
[34] Berne B J，Pecora R. Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry，Biology and Physics. New York: Wiley Interscience，1976
[35] Pecora R. Edited Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy. New York: Plenum Press，1985
[36] Brown W. Dynamic Light Scattering: the methods and some applications. Oxford: Oxford Univ. Press，1993
[37] Drewel M，Ahrens J，Podschus U. J Opt Soc Am A，1990，7: 206
[38] Aberle L B，Wiegand S，Schroer W，Staude W. Prog Colloid Polym Sci，1997，104: 121
[39] Aberle L B，Hulstede P，Wiegand S，Schroer W，Staude W. Appl Opt，1998，37: 651
[40] Mark J E，McNutt D P，Roesler F L，Chabbal R. Appl Opt，1963，2: 873
[41] Sandercock J R. Proc of 7th Int Conf On Raman Spectroscopy. Murphy W F，Amsterdam: North-Holland，1980
[42] Dil J G，Van Hijingenn N C J A，Van Dorst F，Aarts R M. Appl Optics，1981，20: 1374
[43] Chantry G W，Gebbie H A，Hilsum C. Nature，1964，203: 1052
[44] Hirschfeld T，Chase D B. Appl Spectrosc，1986，40: 133
[45] Esposito A P，Reid P J，Rousslang K W. J Photochem and Photobiol A Chemistry，1999，129: 9
[46] Matousek P，Towrie M，Parker A W，Ma C，Kwok W M，Phillips D，Toner W T. Central Laser Facility Annual Report，2000/2001
[47] Denisov V N，Mavrin B N，Podobedov V B. Phys Rep，1987，151: 1
[48] Homoelle D，Moll K D，Gaeta A L，Boyd R W. Phys Rev A，2005，72: 011802
[49] Eckhardt G. IEEE J Quant Electr，1966，2: 1
[50] Laubereau A，Kaiser W. Rev Mod Phys，1978，50: 607
[51] Hare D E，Dlott D D. Appl Phys Lett，1993，64: 715
[52] Hayden C C，Chandler D W. J Chem Phys，1995，103: 10465
[53] Kee T W，Cicerone M T. Opt Lett，2004，29: 2701
[54] Paulsen H N，Hilligsoe K M，Thogersen J，Keiding S R，Larsen J J. Opt Lett，2003，28: 1123
[55] Hellerer T，Enejder A M K，Zumbusch A. Appl Phys Lett，2004，85: 25
[56] Gucciardi P G，Trusso S，Vasi C，Patane S，Allegrini M. J Microscopy，2003，209: 228
[57] Tsai D P，Othonos A，Moskovitts M，Uttamchandani D. Appl Phys Lett，1994，64: 1768
[58] Jahncke C L，et al. Appl Phys Lett，1995，67: 2483
[59] Stockle S M，et al. Chem Phys Lett，2000，318: 131
[60] 中国生物技术信息网. http://www.biotch. org.cn
[61] Silverman Mark P. Waves and Grains. New Jersey: Princeton University Press，1998: 288
[62] Grasselli J G，Snavely M K，Bulkin B J. Phys Report，1980，65: 231

[63] Bohren C F，Huffman D R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. New York: Wiley，1983
[64] Ludlum F H. Tellus，1957，9: 341
[65] Selwyn G S，Singh J，Bennett R S. J Vac Sci Technol A，1989，7: 2758
[66] Praburam G，Goree J. Plasma Sources Sci Technol，1996，5: 84
[67] Evans R D. The Atomic Nucleus. New York: McGraw-Hill，1955: 674
[68] Browne E，Firestone R B. Table of Radioactive Isotopes. John Wiley & Sons，1986
[69] Melissinos A C. Experiments in Modern Physics. New York: Academic Press，1966

第 2 章　光散射理论

本章涉及光散射的基本理论. 从电子在外加电场中的运动方程求解原子散射截面，讨论在不同入射频率下的散射截面：入射激光场频率远小于原子谐振频率，出现散射截面和入射频率的线性增加关系(相应的瑞利散射强度与入射光波长呈四次方反比关系)；入射光频率接近原子谐振频率时散射截面出现极大值，相应于共振散射；入射光频率远大于谐振频率时出现属于自由电子光散射的汤姆孙散射；入射光子的能量接近电子的静止能量($\hbar\omega_i \approx m_0c^2$)时出现一个常量散射截面，相应于部分激光能量转移到了电子的康普顿散射. 介绍光散射的斯托克斯和反斯托克斯频区的能量和动量守恒关系，三类光散射的频谱范围，光散射谱之间的间隙及其相关谱仪测量. 讨论光散射谱偏振特性有关的退偏振线，偏振特性的测量对深入了解原子分子结构的重要意义. 比较光散射，中子散射和 X 射线的能量，波长和能量测量精度(光散射测量的能量范围在 1eV 量级，介于中子散射(0.01eV)和 X 射线(1000eV)之间，其能谱测量精度($\Delta E/E$=10^{-8})，比中子散射和 X 射线分别高 4 个和 6 个数量级. 论述了分子极化有关的经典光散射理论：斯托克斯和反斯托克斯光散射. 讲述原子和辐射场的互作用有关的光散射的量子理论：单电子原子跃迁, 电子在辐射场中互作用矢量势的平方项 $\boldsymbol{A}^2$ 和动量和矢量势的交叉项 $\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}$ 对光散射的贡献，感应辐射跃迁和多电子跃迁, 在场量子化, 矢量势的驻波和行波表示以及散射算符的讨论基础上，论述瑞利散射的跃迁概率, 拉曼散射的量子理论, 并通过费曼图形规则描述瑞利散射和拉曼散射，讨论不同电子态之间，相同电子态不同振动态之间和相同电子态相同振动态不同转动态之间的拉曼跃迁. 最后论述多声子光散射理论，在理论和实验比对基础上，讨论纳米晶中的光学声子特点和多声子拉曼谱. 有关本章的评述论文和专著见参考文献[17], [23], [25], [30], [38], [40]，[41].

2.1　光散射截面

2.1.1　光散射截面

光散射截面是一个与光散射强度相关的重要物理量，光散射强度与光散射截面的平方成正比关系. 因而要了解光散射强度信息, 首先必须研究光散射截面. 如图 2-1-1 所示，一束角频率为ω_i，功率为 $P_i(\omega_i)$的激光照射在体积为 V 的透明材料上，垂直于入射光的通光面积为 A，则光散射截面有

$$\sigma = A \cdot \frac{P_s}{P_i} \tag{2.1.1}$$

其中 P_i，P_s 分别为入射光功率和散射光功率. 公式(2.1.1)说明光散射截面是单位

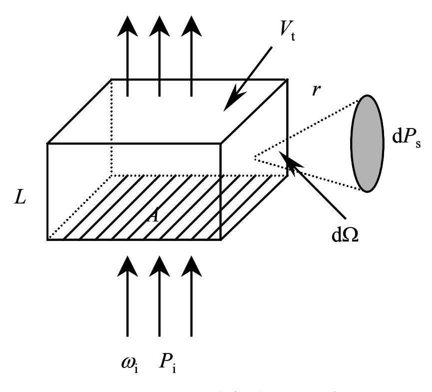


图 2-1-1　光散射截面示意图.

入射功率下，在垂直于通光面 A 上接收到的散射光功率. 散射截面显然具有面积的量纲. 由于所研究的材料的激发能量和激发寿命在大多数情况下是和散射角无关的，所以没有必要亦没有可能对整个空间进行散射截面测量. 假如我们知道单位立体角内的微分散射截面 $d\sigma/d\Omega$, 则总的散射截面σ可以通过有限的几组微分散射截面的测量然后对整个空间积分而得到.

2.1.2　微分散射截面

微分散射截面定义为单位立体角中的散射截面

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{A}{P_i}\frac{dP_s}{d\Omega} \tag{2.1.2}$$

其中 $d\Omega$ 为微分立体角，A，P_i，dP_s 分别为图 2-1-1 所示的通光截面，入射光功率和微分散射功率. 总的散射截面σ 是微分散射截面对整个空间积分

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega \tag{2.1.3}$$

以上是考虑体积为 V 的单个散射中心得到的结果. 如果考虑 N 个独立的散射中心

$$N = \frac{V_t}{V} = \frac{L \cdot A}{V} \tag{2.1.4}$$

其中 V_t 是总的散射体积，L 是总的散射体积内沿入射光通光方向的长度(见图

2-1-1). 式(2.1.2)两边同乘以 N 有

$$N\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=N\cdot\frac{A}{P_{\mathrm{i}}}\frac{\mathrm{d}P_{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}\Omega} \tag{2.1.5}$$

将式(2.1.4)代入式(2.1.5)得到

$$\frac{L\cdot A}{V}\cdot\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=N\cdot\frac{A}{P_{\mathrm{i}}}\frac{\mathrm{d}P_{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}\Omega} \tag{2.1.6}$$

因而

$$\sigma_{\mathrm{R}}=\frac{1}{V}\cdot\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{1}{L\cdot P_{\mathrm{i}}}\cdot\frac{N\mathrm{d}P_{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}\Omega} \tag{2.1.7}$$

式(2.1.7)是具有 N 个独立散射中心的微分散射截面公式，称为拉曼散射截面(或者称作拉曼散射效率). 不难看出，拉曼散射截面的量纲是长度量纲的倒数(常用单位是 cm^{-1})，即厘米倒数(波数)的量纲. 它既不属于通常的散射截面所具有的面积量纲(常用单位是 cm^2)，也不属于通常的“效率”所具有的“无”量纲.

2.1.3　原子散射截面

一个电量为 e，质量为 m 的电子在外加电磁场的作用下在一个原子的势阱中作谐振子运动. 电荷受到电磁波的作用产生振荡辐射电磁波. 假定入射光场是不偏振的，而检测器又不能鉴别出散射光的偏振情形，在共振和阻尼很小的情形下，讨论电子的散射截面.

质量为 m，电荷电量为 e 的粒子在入射场 $\boldsymbol{E}=\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}E_{\mathrm{i}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{\mathrm{i}}t}$ 的作用下满足如下的运动方程

$$m\ddot{\boldsymbol{r}}+K\boldsymbol{r}+m\Gamma\boldsymbol{r}=e\boldsymbol{E} \tag{2.1.8}$$

其中，K 和 Γ 分别为劲度系数和阻尼系数. 引入原子的共振频率 $\omega_0=(K/m)^{1/2}$，方程(2.1.8)成为

$$\ddot{\boldsymbol{r}}+\Gamma\dot{\boldsymbol{r}}+\omega_0^2=\frac{e}{m}E_{\mathrm{i}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{\mathrm{i}}t}\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}} \tag{2.1.9}$$

以试解 $r=r_0\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{\mathrm{i}}t}$ 代入方程(2.1.9)有

$$\boldsymbol{r}(t)=\frac{e}{m}\cdot\frac{1}{\omega_{\mathrm{i}}^2-\omega_0^2+\mathrm{i}\omega_{\mathrm{i}}\Gamma}\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}E_{\mathrm{i}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{\mathrm{i}}t} \tag{2.1.10}$$

图 2-1-2 是振荡电偶极矩发射场的示意图. 在位矢 $\boldsymbol{r}$ 处发射的散射场为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}_{\mathrm{s}} &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 \cdot c^2 r} \cdot \boldsymbol{n} \times (\boldsymbol{n} \times \ddot{\boldsymbol{p}}(t_{\mathrm{r}})) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m c^2} \cdot \frac{\omega_{\mathrm{i}}^2}{\omega_{\mathrm{i}}^2 - \omega_0^2 + \mathrm{i}\omega_{\mathrm{i}}\Gamma} \cdot \frac{1}{r} \cdot E_{\mathrm{i}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{\mathrm{i}} t_{\mathrm{r}}} [\boldsymbol{n} \times (\boldsymbol{n} \times \boldsymbol{e}_{\mathrm{i}})]\end{aligned} \tag{2.1.11}$$

其中 $\boldsymbol{n}$ 是沿位矢 $\boldsymbol{r}$ 方向的单位矢量，t_{r} 是推迟时间，具有关系

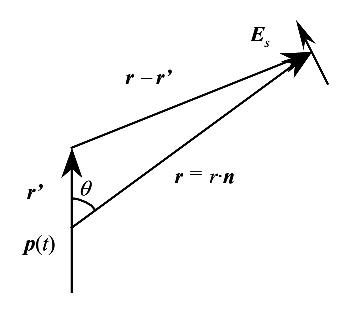


图 2-1-2　振荡电偶极矩发射场示意图.

$$t_{\mathrm{r}} = t - \frac{1}{c}|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'| \tag{2.1.12}$$

在 $\boldsymbol{n}$ 方向观察到的偏振矢量为 $\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}$ 的散射波的平均能流为

$$\overline{S}_{\mathrm{s}} = \frac{1}{2}\varepsilon_0 c \left|\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}^* \cdot \boldsymbol{E}_{\mathrm{s}}\right|^2 \tag{2.1.13}$$

偏振矢量为 $\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}$ 的入射波的平均能流为

$$\overline{S}_{\mathrm{i}} = \frac{1}{2}\varepsilon_0 c \left|\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}^* \cdot \boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}\right|^2 \tag{2.1.14}$$

式(2.1.13)和式(2.1.14)取了偏振矢量的复共轭，这对处理圆偏振光来说是必要的. 根据式(2.1.1)和式(2.1.2)，微分散射截面为

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{\overline{S}_{\mathrm{s}}}{\overline{S}_{\mathrm{i}}} \cdot \mathrm{d}A \tag{2.1.15}$$

考虑到 $\mathrm{d}A = r^2 \cdot \mathrm{d}\Omega$，因而

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{\left|\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}^{*} \cdot \boldsymbol{E}_{\mathrm{s}}\right|^{2}}{\left|\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}^{*} \cdot \boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}\right|^{2}} r^{2} \cdot \mathrm{d}\Omega \tag{2.1.16}$$

将式(2.1.9)和(2.1.10)代入(2.1.15)有

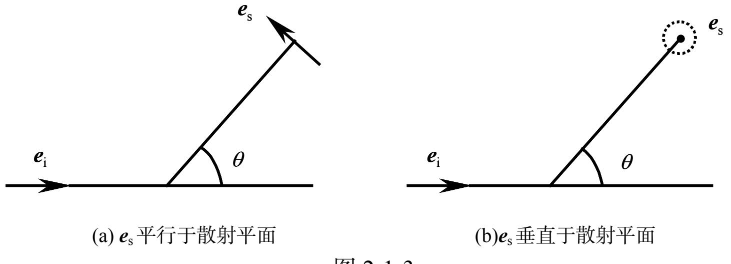
$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} &= \left(\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0} m c^{2}}\right)^{2} \cdot \frac{\omega_{\mathrm{i}}^{4}}{(\omega_{\mathrm{i}}^{2} - \omega_{0}^{2})^{2} + \omega_{\mathrm{i}}^{2} \Gamma^{2}} \cdot (\left|\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}^{*} \cdot \boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}\right|^{2}) \\ &= r_{\mathrm{e}}^{2} \frac{\omega_{\mathrm{i}}^{4}}{(\omega_{\mathrm{i}}^{2} - \omega_{0}^{2})^{2} + \omega_{\mathrm{i}}^{2} \Gamma^{2}} \cdot (\left|\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}^{*} \cdot \boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}\right|^{2})\end{aligned} \tag{2.1.17}$$

其中 $r_{\mathrm{e}} = e^{2} / \left(4\pi\varepsilon_{0} m c^{2}\right)$ 为经典电子半径，约等于 2.8×10^{-5}Å.

下面我们讨论散射场 $\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}$ 和散射平面平行以及和散射平面垂直两种情形下 $\left|\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}^{*} \cdot \boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}\right|^{2}$ 的平均值.

对于 $\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}$ 平行于散射平面(图 2-1-3a)有

$$(\left|\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}^{*} \cdot \boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}\right|^{2})_{\parallel} = \frac{1}{2}\cos^{2}\theta \tag{2.1.18}$$



(a) $\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}$ 平行于散射平面　　(b)$\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}$ 垂直于散射平面

图 2-1-3

对于 $\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}$ 垂直于散射平面(图 2-1-3(b))有

$$(\left|\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}^{*} \cdot \boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}\right|^{2})_{\perp} = \frac{1}{2} \tag{2.1.19}$$

如果我们考虑入射光是非偏振的，而散射光的偏振情况没有通过检偏器鉴别出来，则 $\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}$ 平行于散射平面和垂直于散射平面这两部分对散射截面的贡献均应计及

$$(\left|\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}^{*} \cdot \boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}\right|^{2})_{总} = \frac{1}{2}(1 + \cos^{2}\theta) \tag{2.1.20}$$

将式(2.1.20)代入(2.1.17)有

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=r_{\mathrm{e}}^{2}\frac{\omega_{\mathrm{i}}^{4}}{(\omega_{\mathrm{i}}^{2}-\omega_{0}^{2})+\omega_{\mathrm{i}}^{2}\Gamma^{2}}\cdot\frac{1}{2}(1+2\cos^{2}\theta) \tag{2.1.21}$$

将式(2.1.21)对整个空间立体角积分，原子的散射截面有

$$\sigma=\frac{8\pi}{3}r_{\mathrm{e}}^{2}\frac{\omega_{\mathrm{i}}^{4}}{(\omega_{\mathrm{i}}^{2}-\omega_{0}^{2})+\omega_{\mathrm{i}}^{2}\Gamma^{2}} \tag{2.1.22}$$

如果我们研究的系统是由 N 个等同的经典原子组成的，这样的系统的散射截面是单个原子散射截面的 N 倍. 由于相消干涉效应，由这样原子紧密排列组成的均匀媒质系综引起的散射除正向以外均相消掉了. 对于呈随机分布的系综，密度在空间上的不均匀性，即密度起伏减小了相消干涉效应. 推广到比较一般的情形，所研究的媒质属于一种扩展型的，除正向以外的散射总是和媒质的某种空间变化的激发模相联系着.

2.1.4　斯托克斯和反斯托克斯散射截面关系

玻色-爱因斯坦(Bose-Einstein)因子有

$$n(\omega)=\frac{1}{\mathrm{e}^{[\hbar\omega/(k_{\mathrm{B}}T)]}-1} \tag{2.1.23}$$

上式中 k_{B} 是玻尔兹曼常量，T 是样品温度. 图 2-1-4 给出了反斯托克斯和斯托克斯的散射截面之比随参量 $k_{\mathrm{B}}T/(\hbar\omega)$的变化关系，由此可知反斯托克斯谱的强度总是比斯托克斯谱的强度小，所以实验中人们一般测量斯托克斯谱，而不测量反斯托克斯谱，这样的测量尤其在信号较弱时更有效. 但是当一些虚假的拉曼谱峰，比如等离子激发线出现在斯托克斯谱区时，为了区分真伪，可以同时测量斯托克斯和反斯托克斯频区的频谱进行对比，如果斯托克斯区出现的谱线在反斯托克斯区没有出现，则该多余的谱线即为伪拉曼线. 由图 2-1-4 得知，在温度较低时反斯托克斯散射比斯托光斯散射的强度弱得多.

从光的非弹性散射谱，布里渊谱和拉曼谱的研究得知: 图谱各散射峰位与样品的各个激发相对应，通过测量散射光对应于入射光的频移$\Delta\omega$可以求得激发能，散射峰的宽度Γ 对应于样品激发的寿命或者起伏的衰减. 例如从布里渊谱的频移得知声速的变化，布里渊谱的线宽得知弛豫时间.

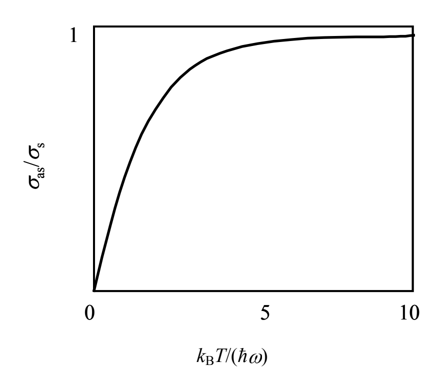


图 2-1-4　反斯托克斯和斯托克斯散射截面之比随 $k_BT/(\hbar\omega)$变化的关系.

2.1.5　原子散射截面与入射频率的关系

式(2.1.17)和(2.1.21)是两种不同条件下单原子微分散射截面，前者对应于偏振光情形，后者是对应于入射光为非偏振光而检测器又不能鉴别散射光的偏振性的情形. 下面讨论不同入射频率下的原子散射截面。

1. 入射光的频率远小于谐振子的自然频率($\omega_i \ll \omega_0$)

方程(2.1.17)简化为

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}=r_e^2\left(\frac{\omega_i}{\omega_0}\right)^4(\boldsymbol{e}_s\cdot\boldsymbol{e}_i)^2\quad (对于\ \boldsymbol{e}_s\ 垂直于散射平面) \tag{2.1.24}$$

式(2.1.24)说明，散射截面与入射光频率ω_i的四次方呈正比关系，即与入射波长呈四次方反比关系. 这与瑞利定律的结果相吻合. 在这一条件下，原子的散射相应于瑞利散射.

2. 入射光的频率接近于谐振子的自然频率($\omega_i \approx \omega_0$)

当阻尼较小，即Γ很小时，由式(2.1.17)可知 $d\sigma/d\Omega$很大，出现了共振散射. 这样的共振散射既可出现在弹性散射，也可出现在非弹性散射的条件下，以及出现于各种类型的散射激发情形.

3. 入射光的频率比原子的跃迁频率大得多($\omega_i \gg \omega_0$)

式(2.1.17)成为

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}=r_e^2(\boldsymbol{e}_s\cdot\boldsymbol{e}_i)^2=C\quad (C为常数) \tag{2.1.25}$$

如果以经典电子半径 $r_e = e^2/\left(4\pi\varepsilon_0 mc^2\right)$ 等有关数值代入式(2.1.25)，则 $d\sigma/d\Omega \approx 7.9\times10^{-30}(\boldsymbol{e}_s\cdot\boldsymbol{e}_i)^2\mathrm{m}^2$，这描写了汤姆孙散射截面，即自由电子的光散射情形.

4. 入射光子的能量可以与电子的静止能量相比拟($\hbar\omega_i \approx m_0c^2$，其中 m_0 是电子的静止质量,c 是光速)

在这种情形，有相当部分的能量转移到电子上去，这属于非弹性的康普顿散射. 根据狄拉克(Dirac)电子方程得到康普顿散射的散射截面

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{2}\left\{\frac{1}{\left[1+\gamma(1-\cos\theta)\right]^2}\cdot\left[1+\cos^2\theta+\frac{\gamma^2(1-\cos\theta)^2}{1+\gamma(1-\cos\theta)}\right]\right\} \tag{2.1.26}$$

式中 $\gamma = \hbar\omega/\left(m_0c^2\right)$，当$\gamma$<<1 时，式(2.1.26)退化为汤姆孙散射截面

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto r_e^2 = C(C\text{为常数}) \tag{2.1.27}$$

康普顿散射截面为

$$\sigma_C = 2\pi r_e^2\left\{\frac{1+\gamma}{\gamma^2}\left[\frac{2(1+\gamma)}{1+2\gamma}-\frac{1}{\gamma}\ln(1+2\gamma)\right]+\frac{1}{2\gamma}\ln(1+2\gamma)-\frac{1+3\gamma}{(1+2\gamma)^2}\right\} \tag{2.1.28}$$

这是著名的克莱恩-仁科(Klein-Renko)公式. 说明当 X 射线、γ 射线等电磁波的能量接近或超过电子的静止能量 m_0c^2 时，康普顿散射的强度则随入射电磁波能量的增加而减小.

归纳上述几种情形，图 2-1-5 给出了原子微分散射截面与入射光频率的依赖关系. 如果入射光频率远小于原子的共振频率，随着入射光频率的增加，微分散射截面增加，这就是瑞利散射. 当入射光的频率接近原子吸收频率ω_0，微分散射截面出现极大值，这时拉曼峰强度最大. 所以人们在测量荧光比较强的材料的拉曼光谱时，可以采取共振拉曼散射技术，将入射激光的频率调谐在样品的电子吸收频率，利用共振拉曼散射增强散射截面的原理将淹没在荧光背景中的拉曼峰攫取出来. 当入射光的频率远比原子吸收频率大时，进入了属于自由电子光散射的汤姆森散射，具有相当大的散射截面. 当入射光的频率相应的能量可以与电子的静止质量相应的能量(E_0=m_0c^2)相比拟时, 这时相当部分的能量转移到了电子, 这属于非弹性的康普顿散射.

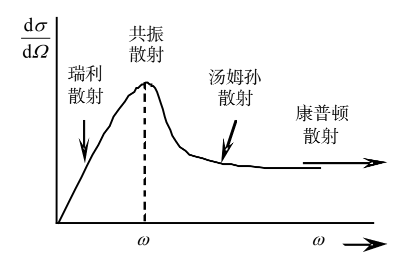


图 2-1-5 微分散射截面和入射光频率关系.

2.2 光散射频谱-斯托克斯和反斯托克斯频区

2.2.1 电磁辐射谱

在讨论光散射谱以前，首先观察图 2-2-1 所示的电磁辐射谱[1]. 图中列出从射频到γ 辐射这一宽的波谱范围电磁波的频率和相应的波长. 在可见光频谱区，给出了从紫光到红光七种不同颜色的频率和波长. 由图可知，可见光只占电磁辐射比较窄的频谱范围. 可见光频谱区左列以频率展宽(乘以 10^{14}Hz)；可见光频谱区右列以波数展宽(单位为 nm). 可见光的中心波长 500nm, 相当于 20000 波数(单位为 cm^{-1}).

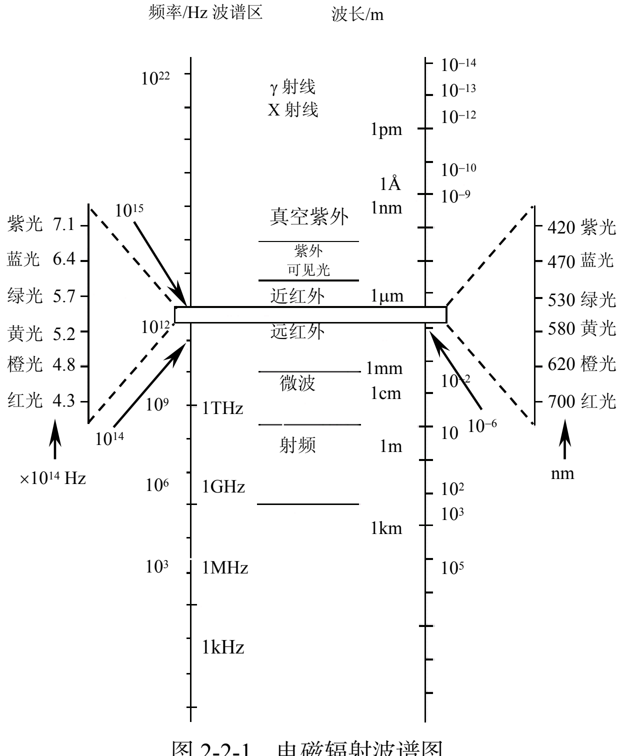


图 2-2-1 电磁辐射波谱图.

2.2.2　光散射谱的分布

图 2-2-2 是光散射的频谱示意图. 纵坐标为光散射强度,横坐标为散射频率(以波数为单位). 图中分别标出了瑞利散射，布里渊散射和拉曼散射的频谱分布情况. 图中示出两个谱区，斯托克斯和反斯托克斯谱区. 可以看出瑞利散射谱的频率最低，处于激光激发线附近. 布里渊散射谱处于较高频率，拉曼散射谱处于三者中最高的频率. 图上标出斯托克斯频区的散射谱峰比反斯托克斯频区的高，这是布居数满足玻色-爱因斯坦分布的关系.

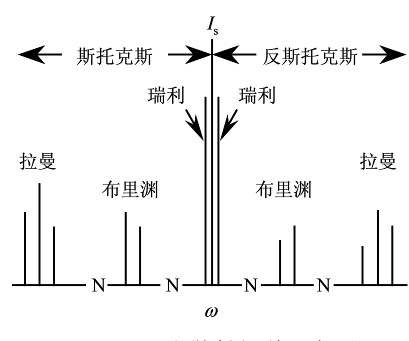


图 2-2-2　光散射频谱示意图.

2.2.3　光散射频谱范围和能量单位的转换关系

图 2-2-2 示出的光散射频谱从低到高依次是瑞利谱，布里渊谱，拉曼谱. 不同的光散射谱频率范围差异甚大，采用的频谱表示单位也不一样.

1. 瑞利散射谱

瑞利散射在这三者中的频率最低,所占频谱范围最小. 一般采用赫兹(Hz)或兆赫兹(MHz)为单位表示. 典型的瑞利散射频率范围为 30Hz~5MHz. 这部分的散射是由非传播的模，例如由热波的热散射引起的，相应的频谱较窄.

2. 布里渊散射谱

布里渊散射一般采用千兆赫(GHz)表示，有时也用波数(cm^{-1})来表示. 布里渊散射的典型频率范围为 1~150 kHz，相应的波数范围为 0.03~5 cm^{-1}.

3. 拉曼散射谱

拉曼散射在这三者中频率最高，所占频谱范围最宽，常用波数(cm^{-1})来表示. 拉曼散射的典型频率范围为 5~4000 cm^{-1}.

拉曼散射频率单位采用波数(cm^{-1})表示的主要原因在于：一是波数单位大小适中，其他单位太大或太小. 例如：一个 500 cm^{-1} 的拉曼峰如果用电子伏(eV)表示则等于 0.062 eV($1eV \approx 8066\ cm^{-1}$)，数值太小；这一拉曼峰如果以千兆赫(GHz)为单位表示则等于 15000 kHz,数值太大. 二是从第 2 章开始部分介绍散射截面可知，拉曼散射截面的量纲正好是厘米的倒数即波数(cm^{-1}),采用波数作为拉曼谱的度量单位就自然地与其散射截面建立了线性一一对应关系.

表 2-2-1 列出了波数，频率，温度，电子伏特以及热量之间的转换关系.

表 2-2-1 能量单位的转换关系

	波数/cm^{-1}	频率/MHz	温度/K	电子伏特/eV	热量/J
1 cm^{-1}	1	2.9979×10^{4}	1.4388	0.12399	1.9865×10^{-23}
1 MHz	3.3356×10^{-5}	1	4.7993×10^{-5}	4.1355×10^{-9}	6.6262×10^{-28}
1 K	0.695032	0.020836	1	0.08617	1.3807×10^{-23}
1 eV	8.0655×10^{3}	2.418×10^{8}	1.1605×10^{-2}	1	1.6022×10^{-19}
1 J	5.034×10^{22}	1.5092×10^{27}	7.2429×10^{22}	6.2415×10^{18}	1

由表可知 $1\ cm^{-1} \approx 3\times10^{10}\ Hz = 30\ GHz$.

2.2.4 斯托克斯和反斯托克斯频区

布里渊散射谱和拉曼散射谱属于非弹性光散射，如果散射频率ω_s比入射光的频率ω_i 小，则称散射频率ω_s 为斯托克斯分量；如果散射频率ω_{as} 比入射光的频率ω_i大，则称散射频率ω_{as}为反斯托克斯分量. 它们的能量守恒关系为

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega \tag{2.2.1}$$

$$\hbar\omega_{as} = \hbar\omega_i + \hbar\omega \tag{2.2.2}$$

所以对于斯托克斯散射，每个散射光子和散射介质的能量增加$\hbar\omega$相联系着，即$\hbar\omega = \hbar\omega_i - \hbar\omega_s$；对于反斯托克斯散射，每个散射光子和散射介质的能量减少$\hbar\omega$相联系着，即$\hbar\omega = \hbar\omega_{as} - \hbar\omega_i$. 这就是斯托克斯和反斯托克斯散射的能量守恒定律. 同样它们相应的动量守恒定律为

$$\boldsymbol{k}_s = \boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{q} \tag{2.2.3}$$

$$\boldsymbol{k}_{as} = \boldsymbol{k}_i + \boldsymbol{q} \tag{2.2.4}$$

其中 $\boldsymbol{k}_i$，$\boldsymbol{k}_s$，$\boldsymbol{k}_{as}$和 $\boldsymbol{q}$ 分别是入射光波矢，斯托克斯散射光波矢，反斯托克斯散射光波矢和介质的元激发波矢.

2.3　光散射谱研究的布里渊区范围和频谱间隙

2.3.1　光散射研究的布里渊区范围

真空中光子波矢值为

$$|\boldsymbol{k}| = \omega / c \tag{2.3.1}$$

其中ω等于 $2\pi\nu$，是电磁波的角频率或称电磁波的辐射频率，c 是真空的光速. 如果真空中光波的波长为λ

$$c = \lambda\nu \tag{2.3.2}$$

则波数为 $k = 2\pi/\lambda$. 在折射率为 n 的介质中光速 $v = c/n$，则有

$$k = n\omega / c \tag{2.3.3}$$

$$c/n = \lambda\nu \tag{2.3.4}$$

如果我们以λ_n表示在介质中的波长，则介质中的波矢有

$$k_n = 2\pi / \lambda_n = 2\pi n / \lambda \tag{2.3.5}$$

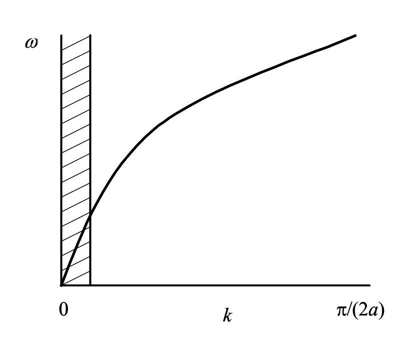


图 2-3-1　光散射频率和波矢的色散关系.

光散射频谱上拉曼谱处于频谱的高端区域. 下面考察拉曼散射研究声子的波矢的数量级. 假定入射激发波长为可见光，取λ_i =500 nm = 5×10^{-5} cm. 相应的光子的波矢的大小为 $k_\mathrm{i} = 2\pi n/\lambda_\mathrm{i}$~$10^5\mathrm{cm}^{-1}$ (空气的折射率 $n = 1$). 在直角散射的情况下，k_i 和 k_s 之间的夹角为$\pi/2$，则声子的波矢为$|k| = \sqrt{2}\,|k_\mathrm{i}|$. 所以$|k|$~ 10^5 cm^{-1}. 第一布里渊区的边界声子波矢的最大值为 $k_{边界}= \pi/(2a)$，其中 $2a$ 是晶格常量，$2a \approx 0.1$ nm，则 $k_{边界}=10^8$ cm^{-1}. 由此可知拉曼散射所研究的声子的波矢所占布里渊区的尺度比

布里渊区边界处小三个数量级. 实际上光散射谱是研究第一布里渊区中心($k \approx 0$)附近，如图 2-3-1 斜线区域所示的激发情况.

2.3.2 光散射谱的频谱间隙

光散射频谱图 2-2-2 上存在两个间隙: 一个处于瑞利谱区和布里渊谱区之间，另一个是处于布里渊谱区和拉曼谱区之间. 这两个间隙的频谱测量需要通过其他的仪器来完成. 首先分析一下超声频谱.

声音在不同的介质中具有不同的传播速度. 蓝宝石和金刚石中声速达到 10^6cm/s. 在另外一些介质中声速较小约为 3×10^5cm/s. 我们取平均声速 v = 3×10^5cm/s，原子的平均距离 $a = 3\text{Å} = 3\times10^{-8}$cm，则在这样的介质中声速传播的最高频率为

$$\nu_{\max} = v/a = 10^{13}\,\text{Hz} = 10^4\,\text{GHz} \tag{2.3.6}$$

振动谱的低频限和样品的线度 l 有关. 假定 l = 1cm，则声速传播的最低频率为

$$\nu_{\min} = v/l \approx 3\times10^5\,\text{Hz} \tag{2.3.7}$$

如果考虑一个 100Å 线度的大分子，则最低频率为

$$\nu_{\min} = \frac{3\times10^5}{100\times10^{-8}}\,\text{Hz} = 3\times10^{11}\,\text{Hz} = 300\text{GHz} \tag{2.3.8}$$

理论计算表明，这两个间隙均处于超声的频率范围. 实际上超声测量工作迄今只能覆盖第一个间隙，即 3~1.5 GHz 范围的低端部分. 对于第二个频谱间隙，60~300 GHz 的频谱的测量，需通过如下几种技术才能解决.

1. 背波振荡谱技术

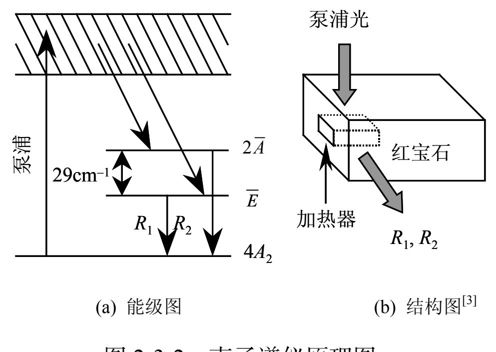
利用背波振荡技术可以测量上述第一个间隙的频谱[2]. 通过改变振荡器进行粗调，改变外加在速调管上的电压进行连续微调. 背波振荡器技术的频率测量范围为 2 ~ 20 cm^{-1}，即 60 ~ 600 GHz.

2. 超声隧道法测量技术

利用两个超导体之间的电子隧道效应,产生和检测低温下的高频声子[4]. 超导隧道法，对于铝可以激发频率为 80 GHz 的高频声子; 对于铅可以激发频率为 650 GHz 的高频声子.

3. 太赫兹(Terahertz)声子谱仪

声子谱仪可以测量频率高的声子谱[3]. 其简单原理如图 2-3-2 所示，一束蓝光泵浦红宝石后发出 R_1 和 R_2 两条发光线(R_1 的波长为 693.5nm, R_2 的波长为 692.2 nm). 其频率受到了声波周期性的调制,它们的强度比可以从能量为 29 cm^{-1} 的声子的布居数予以测定. 在发光线的两边,声子产生斯托克斯和反斯托克斯边带. 边带的强度可对声子强度进行直接测量.该谱仪可以测量声子频率高达 10^{12} Hz(1000 GHz)的频谱变化，约相当于 29 cm^{-1}.



(a) 能级图　　(b) 结构图[3]

图 2-3-2　声子谱仪原理图.

2.4　光散射谱的基本参量和偏振特性

2.4.1　光散射谱的基本参量

如图 2-4-1 所示，拉曼光谱(包括布里渊谱)的基本参量是频移、线宽和强度.

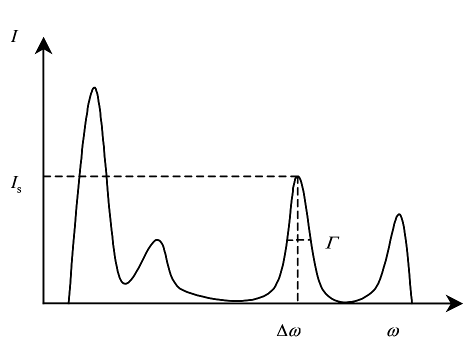


图 2-4-1　光散射谱的基本参量.

1. 频移($\Delta\omega$)

光散射谱的频率移动，它表征研究材料的激发能和激光激发频率的差值，由

此获得材料的激发信息.

2. 线宽(Γ)

光散射谱峰强度一半处的谱线宽度. 光散射谱峰的线宽，表征材料激发起伏的衰减或者寿命.

3. 强度(I_s)

表征光散射信号的强弱. 样品的光散射截面大则光散射讯号强.

2.4.2　光散射谱的偏振特性和退偏度

拉曼光谱的测量，除了得到频移，线宽，强度的信息外，研究退偏度有关的谱偏振特性对了解分子的结构有着重要的意义. 应该指出，极化率和退偏度之间有着截然不同的意义. 前者极化率描述分子与键的形变有关的性质；而后者描述辐射束振动的偏振性质. 图 2-4-2 给出了测量拉曼光谱退偏度的散射几何关系. 图中入射光沿 y 轴，散射光沿 x 轴方向行进，z 轴和 x 轴构成散射面. 图中 $I_{\parallel}$是平行于散射面测量的散射光强，$I_{\perp}$是垂直于散射面测量的散射光强.

入射光照射在任意取向的分子上，由光场感应的电偶极矩可以表示为

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \tag{2.4.1}$$

其中 3×3 矩阵是分子极化率张量.

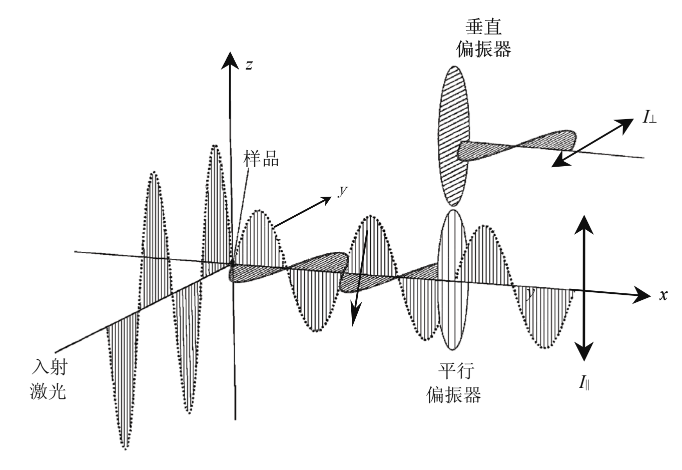


图 2-4-2　拉曼光谱偏振特性的散射几何关系.

对于各向同性的液体或者气体，分子在不断地运动，采用具有偏振特性的激光或者没有偏振特性的自然光入射时，它们的退偏度ρ_{p}和ρ_{n}均和极化率的平均值相关，但具有如下不同的表示式

$$\rho_{\mathrm{p}}=\frac{I_y}{I_z}=\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}=\frac{3\beta^2}{45\overline{\alpha}^2+4\beta^2} \tag{2.4.2}$$

$$\rho_{\mathrm{n}}=\frac{I_y}{I_z}=\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}=\frac{6\beta^2}{45\overline{\alpha}^2+7\beta^2} \tag{2.4.3}$$

式中$\overline{\alpha}^2$项是极化率的各向同性部分，β^2项是极化率的各向异性部分. $\overline{\alpha}$称为迹，具有表达式

$$\overline{\alpha}=\frac{1}{3}(\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz}) \tag{2.4.4}$$

各向异性部分的表达式

$$\beta^2=\frac{1}{2}[(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})^2+(\alpha_{yy}-\alpha_{zz})^2+(\alpha_{zz}-\alpha_{xx})^2+6(\alpha_{xy}^2+\alpha_{yz}^2+\alpha_{zx}^2)] \tag{2.4.5}$$

下面我们分三种情形进行讨论.

1. 各向同性的立方对称情形

$\beta=0$, 由式(2.4.2)和(2.4.3)可知

$$\rho_{\mathrm{p}}=\rho_{\mathrm{n}}=0 \tag{2.4.6}$$

2. 非全对称振动情形

极化率的各向同性部分$\overline{\alpha}=0$, 代入式(2.4.2)和(2.4.3)得到

$$\rho_{\mathrm{p}}=3/4=0.75,\qquad \rho_{\mathrm{n}}=6/7\approx0.86 \tag{2.4.7}$$

$\rho_{\mathrm{p}}=0.75$和$\rho_{\mathrm{n}}\approx0.86$分别是激光入射和自然光入射下拉曼线的退偏度.

3. 一般情形,全对称振动情形

这时$\overline{\alpha}\neq0$，由式(2.4.3)得到退偏度

$$0\leqslant\rho_{\mathrm{p}}\leqslant0.75,\qquad 0\leqslant\rho_{\mathrm{n}}\leqslant0.86 \tag{2.4.8}$$

ρ_p处于 0 和 0.75 之间，ρ_n处于 0 和 0.86 之间的拉曼谱线称为偏振线.

下面举例讨论激光入射下的退偏度情况: CCl_4分子具有$T_d(43m)$点群，它的退偏度以及偏振，退偏振关系如表 2-4-1 所示.

表 2-4-1　四化碳的退偏度

对称性	频率/cm^{-1}	退偏度	指　认
T_2 (Γ_5)	318	0.75	退偏振线
A_1 (Γ_1)	458	0.005	偏振线

表 2-4-1 中 318 cm^{-1}谱线是退偏振线，退偏度$\rho = 0.75$，458 cm^{-1}谱线是偏振线，具有退偏度ρ =0.005. 这两者的退偏度均可以通过以上求平行偏振和垂直偏振散射强度，代入公式(2.4.3)求得. PCl_3分子具有C_{3v}点群，四个活性拉曼模中$\nu_1(A_1)$和$\nu_2(A_2)$是全对称的，其谱线是偏振的，退偏度ρ=0.005; 简并模$\nu_3(E)$ 和$\nu_4(E)$ 是非全对称的，其谱线是退偏振的，退偏度ρ=0.75. BF_3分子具有D_{3h}点群，四个拉曼活性模$\nu_1(A_1'), \nu_2(A_1''), \nu_3(E')$和$\nu_4(E'')$中$\nu_1(A'_1)$是偏振线(退偏度$\rho$=0.005)，而$\nu_3(E')$和$\nu_4(E'')$是退偏振线(退偏度$\rho$=0.75). 表 2-4-2 给出了一些气体在不同入射波长下测量得到的退偏度.

表 2-4-2　一些气体在不同波长下的退偏度$\rho/(10^2)$

气体	ρ(444nm)	ρ(488 nm)	ρ(514.5 nm)	ρ(532 nm)	ρ(632.8 nm)
N_2	1.3[5]	1.08[6]	0.96±0.14[8]	1.02±0.02[10]	1.042±0.006[7]
O_2	3.6[5]	2.9[6]	–	2.70±0.10[10]	3.02±0.01[9]
CO_2	–	4.12±0.02[7]	4.085±0.02[7]	3.91±0.04[10]	4.05±0.02[7]
CO	–	0.521±0.007[7]	0.519±0.007[7]	0.538±0.015[10]	0.48±0.005[9]
H_2	–	0.95[6]	–	–	0.80[9]
H_2O	–	–	0.0299±0.0135[8]	–	–
C_2H_2	–	1.897±0.005[7]	1.899±0.005[7]	–	1.851±0.004[9]
C_2H_4	–	1.266±0.005[7]	1.247±0.005[7]	–	1.207±0.002[7]
C_2H_6	–	0.190±0.003[7]	0.188±0.004[7]	–	0.166±0.001[7]
C_3H_8	–	0.214±0.003[7]	0.208±0.006[7]	0.181±0.015[10]	0.195±0.007[7]

2.5　光散射，中子散射和 X 射线散射比较

光散射，中子散射，X 射线散射是研究晶格动力学的重要工具. 比较它们之

间的异同对如何运用这些技术开展研究相当重要.

对于光散射和 X 射线散射，能量和波长的关系为

$$E = hc/\lambda \tag{2.5.1}$$

对于中子散射，能量和波长的关系为

$$E = \lambda^2 h^2/(2m) \tag{2.5.2}$$

光散射、中子散射和 X 射线散射的能量、波长和能量不确定性之间的关系列于表 2-5-1. 由表可知，常规的光散射的激发波长为可见光范围几千埃左右(关于光散射激发的详细讨论在第 7 章中进行)，中子散射和 X 射线散射的波长非常短为 1 埃. 光散射测量的能量范围在中等程度约 1 电子伏特，中子散射测量的能量比光散射的低两个数量级，为 10 毫电子伏特. X 射线散射测量的能量最高，可达 1000 电子伏特. 光散射测量的能量精确性最高，分别比中子散射和 X 射线散射的高 4 个和 6 个数量级，所以光散射技术能精确地测量研究布里渊中心附近的激发和晶格振动. 中子散射则可以测量研究几个布里渊区范围的晶格振动和色散特性. 应该指出，在更高的波矢(太赫兹频率范围) X 射线散射具有较低的分辨率，这是由于 X 射线固有的宽声子谱导致的.

表 2-5-1　三种散射谱仪测量的能量及其不确定性

类　型	能量/eV	能量/Hz	波长/Å	能量不确定性($\Delta E/E$)
光散射	1	10^{16}	5×10^3	10^{-8}
中子散射	10^{-2}	10^{14}	1	10^{-4}
X 射线	10^3	10^{19}	1	10^{-2}

2.6　光散射的经典理论

光散射的经典理论涉及分子的极化问题. 分子的极化具有取向极化、位移极化、空间电荷极化、热松弛极化等多种极化类型. 归纳起来大致可以分为两类：一类是由电场诱发的电偶极矩极化，另一类是具有电偶极矩的分子在电场作用下的重新取向引起的极化. 第一种情形，在电场的作用下引起了电子、离子的极化. 电子的极化是因电场作用引起电子云畸变，从而改变了电子运动轨道的结果. 离子极化是电场作用下正负离子发生相对位移，引起正负电荷中心的偏离，产生诱导的电偶极矩. 具有固有电偶极矩分子在电场作用下的取向具有弛豫过程，因此表现出频率相关和介电损耗的基本特性. 值得指出的是极性分子的取向过程有时还借助缺陷的作用来完成，环绕杂质的缺位跳跃相应于偶极子的转动.

2.6.1 电子的极化

电场作用在电子上使电子运动轨道发生变化，电子云发生畸变，引起了电子的极化

$$\boldsymbol{p}=\alpha_{\mathrm{e}}E_{\mathrm{L}} \tag{2.6.1}$$

其中α_{e}是电子极化率，E_{L}是电子的局域电场，质量为 m，一对电荷为$+e$ 和$-e$ 的偶极子在交变电场的作用下产生的感生电偶极矩为

$$\boldsymbol{p}=-e\boldsymbol{E}=\frac{e^2}{m}\left[\frac{1}{\omega_0^2-\omega^2}\right]\boldsymbol{E}_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \tag{2.6.2}$$

其中固有振动角频率$\omega_0=\sqrt{\dfrac{K}{m}}$，$K$ 为劲度系数，因此

$$\alpha_0=\frac{e^2}{m}\left(\frac{1}{\omega_0^2-\omega^2}\right) \tag{2.6.3}$$

则静态极化率为

$$\alpha_0=\frac{e^2}{m\omega_0^2}=\frac{e^2}{K} \tag{2.6.4}$$

如果有多对电荷时，偶极矩应对每一对求和有

$$\boldsymbol{p}=\sum_i e_i\boldsymbol{r}_i \tag{2.6.5}$$

其中 $\boldsymbol{r}_i$ 是第 i 个电荷 e_i 的位置矢量.

2.6.2 介质的极化

固体的极化 $\boldsymbol{P}$ 等于单位体积 V 中的电偶极矩 $\boldsymbol{p}$

$$\boldsymbol{P}=\frac{\boldsymbol{p}}{V} \tag{2.6.6}$$

如果我们讨论的固体是一个 N 个原子的系统，则

$$\boldsymbol{P}=\sum_i N_i\alpha_i\boldsymbol{E}_{\mathrm{L}i} \tag{2.6.7}$$

其中 N_i 是单位体积中具有极化率 α_i 的原子数，$\boldsymbol{E}_{\mathrm{L}i}$ 是第 i 类原子的局域场.

从固体物理知道立方晶体介质中局域场 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{L}}$ 具有以下关系:

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{L}} = \boldsymbol{E} + \frac{4\pi}{3}\boldsymbol{P} \tag{2.6.8}$$

其中 $\boldsymbol{E}$ 是外加场，即入射光场，这是介质内部的空间平均场. $4\pi\boldsymbol{P}/3$ 是介质中其他原子的极化对所作用的原子产生的附加场，也称作洛伦兹场. 根据定义:

$$\varepsilon = \frac{E + 4\pi P}{E} = 1 + \frac{\chi}{\varepsilon_0} \tag{2.6.9}$$

$$\chi = (\varepsilon - 1)\varepsilon_0 \tag{2.6.10}$$

$$\frac{P}{E} = \frac{E_{\mathrm{L}}\sum_i N_i\alpha_i}{E_{\mathrm{L}} - \frac{4\pi}{3}P} = \frac{\sum_i N_i\alpha_i}{1 - \frac{4\pi}{3}\sum_i N_i\alpha_i} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} = \chi \tag{2.6.11}$$

计算得到克劳休斯-莫索提(Clausis-Mossotti)关系:

$$\frac{4\pi}{3}\sum_i N_i\alpha_i = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \tag{2.6.12}$$

式(2.6.12)反映了固体的介电常量和电子极化之间的关系.

在入射频率较低时电子极化和离子极化对固体的极化均有贡献. 当入射频率较高时，例如激光入射介质时，由于电子质量很小，电子的运动跟得上光频的变化; 离子质量大，惯性也大，运动跟不上光频的变化，因此离子极化对固体的极化的贡献小，这时固体的极化主要来自电子极化. 事实上电子极化在紫外光范围仍相当大，而离子极化贡献大的频率范围一般在长的红外波段(10μm 以上).

$$\frac{4\pi}{3}\sum_i N_i\alpha_i = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \tag{2.6.13}$$

其中 n 是介质的折射率，$n^2 = \varepsilon$.

值得指出，当我们处理各向同性的晶体，而且入射场的场强较弱时，考虑 χ 是一个标量而采用了 $P = \chi E$ 的 E 一次方依赖关系; 当处理各向异性的晶体，或者入射场较强的情形，χ 不再是一个标量，而是二阶以上的张量，而且场强也必须考虑二次以上高阶项的贡献.

2.6.3 分子极化的经典光散射

对于各向异性分子系统，分子的极化不是一个标量，而是一个张量，如果只计及到二级效应则有

$$p_i = \sum_{j=x,y,z} \alpha_{ij} E_{\mathrm{L}j} \tag{2.6.14}$$

其中α_{ij}是分子极化率张量元，$E_{\mathrm{L}j}$是局域场分量. 电偶极矩分量 p_x，p_y，p_z和局域场分量 $E_{\mathrm{L}x}$，$E_{\mathrm{L}y}$，$E_{\mathrm{L}z}$之间有以下关系：

$$p_x = \alpha_{xx} E_{\mathrm{L}x} + \alpha_{xy} E_{\mathrm{L}y} + \alpha_{xz} E_{\mathrm{L}z} \tag{2.6.15}$$

$$p_y = \alpha_{yx} E_{\mathrm{L}x} + \alpha_{yy} E_{\mathrm{L}y} + \alpha_{yz} E_{\mathrm{L}z} \tag{2.6.16}$$

$$p_z = \alpha_{zx} E_{\mathrm{L}x} + \alpha_{zy} E_{\mathrm{L}y} + \alpha_{zz} E_{\mathrm{L}z} \tag{2.6.17}$$

其中张量α_{ij}具有形式:

$$\alpha_{ij} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

将场感应引起的极化率按简正坐标进行展开

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_l \left\{ \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_l} \right)_0 Q_l + \frac{1}{2} \sum_{l,k} \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_l \partial Q_k} Q_l Q_k + \cdots \right\} \tag{2.6.18}$$

方程(2.6.18)右边第一项，即极化率的零级项，是不存在频移的项，属于光的弹性散射瑞利散射；右边第二项极化率对简正坐标的一级导数项，对应于一级拉曼散射；右边第三项极化率对简正坐标的二级导数项，对应于二级拉曼散射. 下面以一级拉曼散射为例，通过简洁的理论进行讨论.

频率为ω_{i} 的入射光场 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}$可以表示为

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 \cos \omega_{\mathrm{i}} t \tag{2.6.19}$$

上式中 $\boldsymbol{E}_0$ 入射光场振幅.

如果该入射光照射在分子上，则分子的感应偶极矩 $\boldsymbol{p}$ 为

$$\boldsymbol{p} = \alpha \boldsymbol{E}_{\mathrm{i}} = \alpha \boldsymbol{E}_0 \cos \omega_{\mathrm{i}} t \tag{2.6.20}$$

式中α是分子极化率(标量)，即式(2.6.18)极化率对简正坐标的一级导数项. 当分子以角频率ω振动时，分子的核位移 Q 可以写成

$$Q = Q_0 \cos \omega t \tag{2.6.21}$$

式中 Q_0 为振动的振幅. 在小振幅的情形，分子极化率可以表示为如下的核位移 Q 的线性函数

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q \tag{2.6.22}$$

式(2.6.22)中α_0是核处于平衡位置的极化率，$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0$是在平衡位置单位核位移引起的极化率的变化. 联合式(2.6.20)，(2.6.21)和(2.6.22)，可以得到

$$\begin{aligned} p = \alpha E_0 \cos \omega_{\rm i} t &= \alpha_0 E_0 \cos \omega_{\rm i} t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 \cos \omega_{\rm i} t \cdot \cos \omega t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos \omega_{\rm i} t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos(\omega_{\rm i} + \omega) t + \cos(\omega_{\rm i} - \omega) t] \end{aligned} \tag{2.6.23}$$

分子感应偶极矩诱发三种频率$\omega_{\rm i}$，$\omega_{\rm i}-\omega$和$\omega_{\rm i}+\omega$. 式(2.6.23)右边第一项是以入射光频率$\omega_{\rm i}$的散射项，即与式(2.6.18)相同的瑞利散射. 相应于$\omega_{\rm i}-\omega$的项是一级斯托克斯拉曼散射，$\omega_{\rm i}+\omega$ 的项是一级反斯托克斯拉曼散射.

2.7　光散射的量子理论

我们知道原子跃迁具有的三类基本过程，即自发辐射、吸收和感应辐射. 原子和辐射场之间的相互作用在不计及强耦合情形下，可以用含时微扰论进行处理. 处理的方法有两类：一类是半经典的方法，考虑原子能级是量子化的，辐射场是经典的；另一类是狄拉克方法，将辐射场和原子能级均进行量子化处理. 半经典的方法适合于研究吸收和感应辐射，但不能对自发辐射进行解释. 这是因为在半经典的近似中做了这样的假设，即平均玻色-爱因斯坦因子 $\bar{n} >> 1$，在求辐射概率 $P_{\rm e}$ 时假定自发辐射很小而予以忽略. 如果取一级近似 $\bar{n} \approx k_{\rm B}T/(h\nu)$，当 $k_{\rm B}T >> h\nu$ 时，普朗克黑体辐射公式变成$\rho(\nu) = (8\pi\nu^2/c^3)k_{\rm B}T$. 在光频范围$\nu \approx 10^{15}$ Hz，$h\nu/k_{\rm B} \approx 5 \times 10^4$ K. 这表明满足 $\bar{n} >> 1$ 的条件，系统必须处于 50000K 的高温下才能对辐射场进行经典的处理，事实上这是不现实的. 狄拉克方法是进行全量子化的处理，它可以对自发辐射这一重要的过程进行合理的描述.

半经典的密度矩阵方法讨论瑞利散射和拉曼散射时不考虑光子的辐射和吸收. 光散射的量子化处理则计及光子的辐射和吸收. 如果物理系统的初态和终态只涉及一个光子，则称该过程为单光子过程；涉及两个光子则是双光子过程；涉及三个光子的过程则是三光子过程，其后过程依此类推. 在量子化的处理中，对于单光子过程，矢量势算符 $\boldsymbol{A}$ 在散射矩阵 S(散射算符)的矩阵元中只出现一次；对于双光子过程，矢量势算符 $\boldsymbol{A}$ 在散射矩阵 S 的矩阵元中出现两次相乘；对于三光子过程，矢量势算符 $\boldsymbol{A}$ 在散射矩阵 S 的矩阵元中出现三次相乘，余下依此类推. 瑞利散射和线性拉曼散射属于涉及光子的发射和吸收的双光子过程. 对于前者，入射光子和散射光子具有近乎相同的频率；对于后者，散射光子的频率不同于入射光子的频率.

2.7.1　原子的辐射和吸收

考虑如图 2-7-1 所示的一个两能级系统. 其中能级能量 E_1 和 E_2，能级简并度 g_1 和 g_2，时间 t 单位体积内能级 E_1 和 E_2 上的布居数 N_1 和 N_2. 这个系统存在三种辐射吸收过程，即自发辐射，吸收和感应辐射过程. 自发辐射过程(图 2-7-1 中 A 箭头所示)，上能级 E_2 上的布居数 N_2 随时间逐渐减少，N_2 的变化速率和上能级 E_2 上的布居数 N_2 有关. 吸收过程(如图 2-7-1 中 B_{12} 箭头所示)，能级 E_2 上布居数 N_2 的变化率和下能级 E_1 上的布居数 N_1 有关，同时也和单位频率范围辐射的能量密度$\rho(\nu)$有关(这里 ν是跃迁频率). 感应辐射(B_{21} 箭头所示)时，上能级 E_2 上布居数 N_2 的变化率不仅与 N_2 有关，也和辐射能量密度$\rho(\nu)$有关.

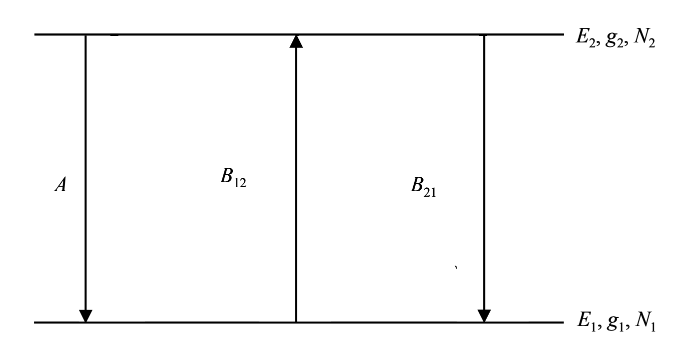


图 2-7-1　两能级系统辐射和吸收过程.

上述三种过程可以写为

$$-\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} = AN_2 - B_{12}\rho(\nu)N_1 + B_{21}\rho(\nu)N_2 \tag{2.7.1}$$

式(2.7.1)说明，上能级上粒子数的减少等于下能级上粒子数的增加. 单位体积内总

原子数 $N_1 + N_2$ 保持守恒. 三个系数 A，B_{12}，B_{21} 称作爱因斯坦三个概率系数，分别代表自发辐射，吸收和感应辐射过程，它们和布居数无关，但量纲则不相同.

2.7.2　原子和辐射场的相互作用

辐射场和介质构成的复合系统总哈密顿量有

$$\hat{H} = \hat{H}_{\mathrm{r}} + \hat{H}_{\mathrm{d}} + \hat{H}_{\mathrm{e}} \tag{2.7.2}$$

上式 $\hat{H}_{\mathrm{r}}$ 是辐射场的哈密顿量，$\hat{H}_{\mathrm{d}}$ 是散射介质的哈密顿量，$\hat{H}_{\mathrm{e}}$ 是散射介质的电子在辐射场中的哈密顿量.

辐射场的哈密顿量可表示为

$$\hat{H}_{\mathrm{r}} = \hat{H}_{\mathrm{i}} + \hat{H}_{\mathrm{s}} \tag{2.7.3}$$

$\hat{H}_{\mathrm{i}}$，$\hat{H}_{\mathrm{s}}$ 分别为入射场和散射场的哈密顿量.

辐射场的哈密顿量在粒子数表象中经历了一个跃迁过程，从具有入射光子数 n_{i} 和散射光子数 n_{s} 的初态跃迁到具有入射光子数$(n_{\mathrm{i}}-1)$和散射光子数$(n_{\mathrm{s}}+1)$的终态. 因而在粒子数表象下的本征方程和散射前后的能量变化为

$$\hat{H}_{\mathrm{r}} \,|\, n_{\mathrm{i}}, n_{\mathrm{s}} \rangle = (n_{\mathrm{i}}\hbar\omega_{\mathrm{i}} + n_{\mathrm{s}}\hbar\omega_{\mathrm{s}}) \,|\, n_{\mathrm{i}}, n_{\mathrm{s}} \rangle \tag{2.7.4}$$

$$\hat{H}_{\mathrm{r}} \,|\, n_{\mathrm{i}} - 1, n_{\mathrm{s}} + 1 \rangle = [(n_{\mathrm{i}} - 1)\hbar\omega_{\mathrm{i}} + (n_{\mathrm{s}} + 1)\hbar\omega_{\mathrm{s}}] \,|\, n_{\mathrm{i}} - 1, n_{\mathrm{s}} + 1 \rangle \tag{2.7.5}$$

$$\hbar\omega = \omega_{\mathrm{s}} - \omega_{\mathrm{i}} \tag{2.7.6}$$

散射介质哈密顿量可表示为

$$\hat{H}_{\mathrm{d}} = \hat{H}_{\mathrm{ex}} + \hat{H}_{\mathrm{i}} \tag{2.7.7}$$

其中 $\hat{H}_{\mathrm{ex}}$ 描述介质中各种元激发, $\hat{H}_{\mathrm{i}}$ 描述介质中各元激发之间的相互作用. 在粒子数表象中, 散射介质受到入射场的作用从初态$|\mathrm{i}\rangle$跃迁到终态$|\mathrm{f}\rangle$. 初态和终态是介质中各元激发哈密顿量 $\hat{H}_{\mathrm{ex}}$ 以及各元激发之间相互作用哈密顿量 $\hat{H}_{\mathrm{i}}$ 的本征态

$$\hat{H}_{\mathrm{d}} \,|\, \mathrm{i} \rangle = \hbar\omega_{\mathrm{i}} \,|\, \mathrm{i} \rangle \tag{2.7.8}$$

$$\hat{H}_{\mathrm{d}} \,|\, \mathrm{f} \rangle = \hbar\omega_{\mathrm{f}} \,|\, \mathrm{f} \rangle \tag{2.7.9}$$

散射介质在散射前后的能量变化

$$\omega = \omega_{\mathrm{f}} - \omega_{\mathrm{i}} \tag{2.7.10}$$

散射介质电子在辐射场中的哈密顿量

$$\hat{H}_{\mathrm{e}} = \hat{H}_0 + \hat{H}' + \hat{H}_{\mathrm{er}} \tag{2.7.11}$$

这里 $\hat{H}_0$ 是自由电子的贡献，$\hat{H}'$ 是场的量子化贡献，$\hat{H}_{\mathrm{er}}$ 是电子在辐射场中的互作用贡献. 这三个哈密顿量的相应表示为

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + eV \tag{2.7.12}$$

$$\hat{H}' = \begin{cases} \sum \dfrac{1}{2}[p_n^2 + \omega^2 q_n^2] \quad (\text{谐振子模型}) & (2.7.13\text{a}) \\ \sum \hbar\omega_n(\alpha_n^+ \alpha_n + \dfrac{1}{2}) \quad (\text{粒子数表象}) & (2.7.13\text{b}) \end{cases}$$

$$\hat{H}_{\mathrm{er}} = \frac{e^2}{2m}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{A} - \frac{e}{m}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A} \tag{2.7.14}$$

上式中 $\omega^2 q_n^2$ 和 1/2 分别是谐振子模型和粒子数表象下的零点能，α_n^+ 和 α_n 分别是粒子产生算符和湮没算符.

2.7.3　电子在辐射场中的相互作用—— $\boldsymbol{A}^2$ 和 $\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}$ 项对光散射的贡献

式(2.7.14)给出了电子在辐射场中的相互作用哈密顿量 $\hat{H}_{\mathrm{er}}$. 它由两项构成: 第一项 $\dfrac{e^2}{2m}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{A}$ 称为 $\boldsymbol{A}^2$ 项，第二项 $\dfrac{e}{m}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}$ 称为 $\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}$ 交叉项，我们来讨论这两项对光散射的贡献.

1. $\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}$ 项的物理意义

式(2.7.14)右边 A^2 项前出现一个电子电荷的平方 e^2，这是一个很小的参量,如果忽略其贡献，则有

$$\hat{H}_{\mathrm{er}} \approx -\frac{e}{m}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A} \tag{2.7.15}$$

假定辐射场的电场强度是 $\boldsymbol{E}$，频率是ω. 根据电场强度和矢量势之间的关系

$$\boldsymbol{E} = \frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} \tag{2.7.16}$$

则有

$$\boldsymbol{A} \approx \frac{1}{\omega} \boldsymbol{E} \tag{2.7.17}$$

假定电子处在束缚态或者服从于时间相关的电场变化关系，则

$$\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v} = m\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} = m\omega\boldsymbol{r} \tag{2.7.18}$$

因此

$$\hat{H}_{\mathrm{er}} \approx -e\boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{r} \tag{2.7.19}$$

式(2.7.19)的直观物理意义是：一个电荷电量为 e 的粒子在电场中受到一个力 $e\boldsymbol{E}$ 的作用. 如果它沿着电场方向运动，则它的势能改变为 $-e\boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{r}$ ，说明 $\hat{H}_{\mathrm{er}}$ 表示一个势能，也是一个带正电粒子在势场中的互作用能.

2. $\boldsymbol{A}^2$ 和 $\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{A}$ 项对光散射的贡献

现在讨论方程(2.7.14)中 $\boldsymbol{A}^2$ 和 $\boldsymbol{P} \cdot \boldsymbol{A}$ 两项对光散射的贡献. $\boldsymbol{A}^2$ 项一般对光散射矩阵元有贡献，它是涉及偶数个光子有关的具有相同初态和终态之间的电子跃迁引起的散射. 散射前后束缚电子的状态相同. 由于晶体中波矢$|\boldsymbol{k}|$比第一布里渊区的边界值$|\boldsymbol{k}_{\mathrm{B}}|$小三个数量级，激发的矩阵元很小，在激发的过程中大大改变了晶体的电子态. 但是这样的限制不适用于中子散射和 X 射线散射，这是因为它们存在大的动量转移，不同电子态之间的散射矩阵元不等于零，因而它们之间的跃迁是容许的. $\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{A}$ 项在光子的产生和湮没算符表达式中是线性项，它对光散射的贡献是二级的. 因为散射元中包含电子动量，不同的初电子态和不同的终电子态之间的散射是容许的. $\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{A}$ 项对几乎所有的各类元激发均有贡献，而且常常比 $\boldsymbol{A}^2$ 项的贡献大. 表 2-7-1 比较了这两项对各种散射激发的贡献.

表 2-7-1　$\boldsymbol{A}^2$ 和 $\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{A}$ 项对激发散射的贡献

散射激发	$\boldsymbol{A}^2$ 项	$\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}$ 项
自由电子，包括气体等离子体中电子	√	
原子的电子跃迁		√
分子振动或晶格振动		√
极化声子(激元)		√
晶体中的传导电子	√	√
晶体中等离子激元	√	√
晶体中自旋反转和朗道能级跃迁		√
有序磁性晶体中的磁振子		√

2.7.4 单电子原子跃迁概率

单电子原子薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\psi \tag{2.7.20}$$

将这个方程进行修正,考虑电子和外加辐射场的相互作用,不考虑本征自旋贡献,则将外加场由标量$\boldsymbol{\Phi}$ 和矢量势 $\boldsymbol{A}$ 表示对哈密顿量进行修正就可以求解薛定谔方程

$$\boldsymbol{E}=-\nabla\phi-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t} \tag{2.7.21}$$

$$B=\nabla\times\boldsymbol{A} \tag{2.7.22}$$

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}(\boldsymbol{p}+\frac{e\boldsymbol{A}}{c})^2-e\phi+V \tag{2.7.23}$$

修正后的哈密顿量写为

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}' \tag{2.7.24}$$

这里 $\hat{H}_0$ 是没有受到微扰的原子的哈密顿量, $\hat{H}'$ 是微扰哈密顿量. 它们具有如下关系:

$$\hat{H}_0=\frac{P^2}{2m}+V \tag{2.7.25}$$

$$\hat{H}'=\frac{e}{2mc}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p})+\frac{e^2}{2mc^2}\boldsymbol{A}^2-e\phi \tag{2.7.26}$$

考虑到辐射场是时间的周期性的平面波叠加则有

$$\boldsymbol{A}=A_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})}+A_0\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})} \tag{2.7.27}$$

则有

$$\boldsymbol{E}=\frac{2\omega}{c}\boldsymbol{A}_0\sin(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{2.7.28}$$

$$\boldsymbol{B}=2(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{A}_0)\sin(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{2.7.29}$$

考虑到 $\boldsymbol{p}$ 和 $\boldsymbol{A}$ 的可对易性，则有

$$H=\frac{e}{mc}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p}+\frac{e^2}{2mc^2}\boldsymbol{A}^2 \tag{2.7.30}$$

这里只考虑较弱的外场情形，即讨论 $\boldsymbol{A}$ 的线性项单光子过程，而不考虑强辐射场即 $\boldsymbol{A}$ 的非线性项双光子，多光子过程. 因此归结为解微扰算符

$$\hat{H}'=\frac{e}{mc}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p} \tag{2.7.31}$$

有关的薛定谔方程

$$\psi=\sum_n C_n\psi_n \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} \tag{2.7.32}$$

其中原子的状态随时间变化而不随场的状态变化. ψ_n 是空间的波函数，满足方程

$$\hat{H}_0\psi_n=E_n\psi_n \tag{2.7.33}$$

假定不存在简并，C_n 是时间有关的归一化系数. $t=0$，$C_i(0)=1$，$C_{n\neq i}(0)=0$. 在时间 t=t 时，原子处在 i 态的概率为 $|C_i(t)|^2$. 所以薛定谔方程就成为含有 C_n 的微分方程. 通过求解该微分方程可以求得 i 态的概率 $|C_i(t)|^2$

$$\sum_n(\mathrm{i}\hbar\dot{C}_n+E_nC_n)\psi_n\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}=(\hat{H}_0+\hat{H}')\sum_n C_n\psi_n\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} \tag{2.7.34}$$

由于 ψ_n 是 $\hat{H}_0$ 的本征函数，其本征值为 E_n，方程(2.7.34)成为

$$\sum_n \mathrm{i}\hbar\dot{C}_n\psi_n\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}=\sum_n C_n\hat{H}'\psi_n\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar} \tag{2.7.35}$$

假定微扰哈密顿量 $\hat{H}'$ 是一个小的微扰，C_n 随时间变化不大，因此可以用 C_n 的初始值替代式(2.7.35)右边相关值，则有

$$\sum_n \mathrm{i}\hbar\dot{C}_n\psi_n\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}=\hat{H}'\psi_i\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}\qquad (C_i(0)=1) \tag{2.7.36}$$

以 ψ_j^* 乘方程(2.7.36)的两边，对整个空间积分有

$$\mathrm{i}\hbar\dot{C}_i=\langle i|\hat{H}'|j\rangle\mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_i-E_j)t/\hbar} \tag{2.7.37}$$

为求解式(2.7.37) 中 C_i，将式(2.7.31)代入(2.7.37)，并将 $\boldsymbol{A}$ 以平面波表示代入

$$\mathrm{i}\hbar\dot{C}_i = \langle i|\frac{e}{mc}\boldsymbol{A}_0\cdot\boldsymbol{p}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}|j\rangle\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{ij}+\omega)t} + \langle i|\frac{e}{mc}\boldsymbol{A}_0\cdot\boldsymbol{p}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}|j\rangle\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{ij}+\omega)t} \tag{2.7.38}$$

其中 $\omega_{ij}=(E_i-E_j)/\hbar$.满足 $C_j(0)=0$ 的解,

$$C_i(t) = \langle i|\frac{e}{mc}\boldsymbol{A}_0\cdot\boldsymbol{p}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}|j\rangle\frac{1-\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{ij}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{ij}+\omega)} + \langle i|\frac{e}{mc}\boldsymbol{A}_0\cdot\boldsymbol{p}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\cdot r}|j\rangle\frac{1-\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{ij}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{ij}-\omega)} \tag{2.7.39}$$

2.7.5　感应辐射跃迁和多电子跃迁

下面考虑感应辐射, 即从较高的能级 j 跃迁到较低的能级 i 的过程. 由于 E_j 比 E_i 的能级高，ω_{ij} 是一个负值. 方程(2.7.39)中两项的分母相比, 第一项分母的绝对值比第二项的小，可以忽略第二项只考虑第一项的贡献. 同时考虑到 ω 是正值，ω_{ij} 是负值，求 i 态的概率 $P=|C_i(t)|^2$，方程(2.7.39)则成为

$$P=|C_i(t)|^2=\left|\left\langle i\left|\frac{e}{mc}\boldsymbol{A}_0\cdot\boldsymbol{p}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\right|j\right\rangle\right|^2\frac{\sin^2[(\omega-\omega_{ij})/2]t}{\hbar^2[(\omega-\omega_{ij})/2]^2} \tag{2.7.40}$$

在频率间隔 ν 至 $\nu+\mathrm{d}\nu$ 的电磁波能量密度为 $\rho(\nu)\mathrm{d}\nu$, 它正比于电场强度的平均平方

$$\rho(\nu)\cdot\mathrm{d}\nu=\frac{1}{2}\cdot\frac{E_0^2}{4\pi} \tag{2.7.41}$$

考虑到关系式

$$\boldsymbol{E}=\frac{2\omega}{c}\boldsymbol{A}_0\sin(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{2.7.42}$$

以及不同频率的入射波之间没有相位关系，则

$$\rho(\nu)\cdot\mathrm{d}\nu=\frac{1}{2}\cdot\frac{\omega^2}{\pi c^2}\boldsymbol{A}_0^2 \tag{2.7.43}$$

假定 $\boldsymbol{A}_0$ 和 ρ 具有任意的相对取向关系，因而点乘关系中 $\cos^2[(\omega-\omega_{ij})/2]t$ 对跃迁概率产生的贡献为 1/3.

$$P=|C_i(t)|^2=\frac{1}{3}\left|\left\langle i\left|\frac{e}{mc}\boldsymbol{p}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\right|j\right\rangle\right|^2\int_{-\infty}^{\infty}\frac{c^2}{\omega^2}\rho(\nu)\cdot\frac{\sin^2[(\omega-\omega_{ij})/2]t}{\hbar^2[(\omega-\omega_{ij})/2]^2} \tag{2.7.44}$$

考虑到式(2.7.44)的积分的主要贡献在$\omega = \omega_{ij}$的近邻区域，因此在取$\omega^2=\omega_{ij}^2$时，$\rho(\nu)=\rho(\nu_{ij})$对积分不会产生大的变化，同时运用了如下δ函数关系：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2}\mathrm{d}x=\pi \tag{2.7.45}$$

则有

$$P=|C_i(t)|^2=\frac{2\pi c^2}{3\hbar^2\nu_{ij}}\left|\left\langle i\left|\frac{e}{mc}\boldsymbol{p}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\right|j\right\rangle\right|^2\rho(\nu_{ij}) \tag{2.7.46}$$

式(2.7.46)描述单原子从较高的能级j跃迁到较低的能级i的跃迁概率.式中单位频率范围的能量密度$\rho(\nu)$和感应辐射概率P_{e}相同. 爱因斯坦系数对于感应辐射为

$$B_{ji}=\frac{2\pi}{3}\frac{c^2}{\hbar^2\nu_{ij}}\left|\left\langle i\left|\frac{e}{mc}\boldsymbol{p}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\right|j\right\rangle\right|^2 \tag{2.7.47}$$

以上讨论中，对所有的入射波的极化方向进行了平均，对于在某一个方向，例如x方向极化的辐射则省去了 1/3，其中$\boldsymbol{p}$代以p_x. 跃迁概率对空间坐标的依赖关系是和i，j态的微扰矩阵元的平方有关.

对$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$展开，有

$$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}=1-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\cdots\cdots \tag{2.7.48}$$

上式右边第一项是多极展开的电偶近似，第二项导致电四极近似.

如果研究单原子从较低的能级i跃迁到较高的能级j, 即求解吸收跃迁概率, 则可以进行类同的处理, 只要将式(2.7.46)所示的微扰矩阵元中的$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$替代为$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$，公式中单位频率范围的能量密度$\rho(\nu)$则和吸收概率$P_{\mathrm{a}}$相同，以及代之以爱因斯坦吸收系数

$$B_{ij}=\frac{2\pi}{3}\frac{c^2}{\hbar^2\nu_{ji}}\left|\left\langle j\left|\frac{e}{mc}\boldsymbol{p}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\right|i\right\rangle\right|^2 \tag{2.7.49}$$

假如我们研究的系统是一个多电子体系,则必须对所有的电子求和，即$\boldsymbol{p}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$由如下的求和式替代

$$\sum_i \boldsymbol{p}_i\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i} \tag{2.7.50}$$

其中 $\boldsymbol{p}_i$ 是第 i 个电子的动量，$\boldsymbol{r}_i$ 是入射波在第 i 个电子的位矢.

2.7.6 电磁场的量子化和矢量势 A 的驻波,行波表示

1. 场的正则模展开

考虑到矢量势 $\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$ 满足如下波方程：

$$\nabla^2\boldsymbol{A}=\varepsilon\mu\frac{\partial^2\boldsymbol{A}}{\partial t^2} \tag{2.7.51}$$

ε和μ是介质中的值(在真空中$\varepsilon=\varepsilon_0$，$\mu=\mu_0$). 为了使电磁场量子化，引进一个正交函数系统

$$\boldsymbol{A}=\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\sum_n q_n(t)\boldsymbol{u}_n(x,y,z) \tag{2.7.52}$$

由于 $\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$，函数 $\boldsymbol{u}_n$ 也满足 $\nabla\cdot\boldsymbol{u}_n=0$.

将式(2.7.52)代入(2.7.51)，让求和的每一项分别等于零，则有

$$q_n(t)\nabla^2\boldsymbol{u}_n=\varepsilon\mu\frac{\partial^2 q_n(t)}{\partial t^2}\boldsymbol{u}_n \tag{2.7.53}$$

方程(2.7.53)对矢量函数 $\boldsymbol{u}_n$ 的每个分量 u_{ni} 都满足，也可以将其写为

$$\frac{1}{u_{ni}}\nabla^2 u_{ni}=\frac{\varepsilon\mu}{q_n(t)}\frac{\partial^2 q_n(t)}{\partial t^2} \tag{2.7.54}$$

方程(2.7.54)左边与空间坐标有关，右边与时间坐标有关. 因而只有每一边等于常数$-\varepsilon\mu\omega_n^2$，方程才得以满足. 回到矢量表示有

$$\nabla^2\boldsymbol{u}_n+\varepsilon\mu\omega_n^2\boldsymbol{u}_n=0 \tag{2.7.55}$$

$$\frac{\partial^2 q_n(t)}{\partial t^2}+\omega_n^2 q_n=0 \tag{2.7.56}$$

式(2.7.56)是谐振子方程. 矢量函数 $\boldsymbol{u}_n$ 的选择具有任意性，只要它们满足 $\nabla\cdot\boldsymbol{u}_n=0$ 和式(2.7.55). 合适选择矢量函数 $\boldsymbol{u}_n$ 则简化了方程的求解. 例如求解一个腔体的电磁场问题只要选取腔体模作为 $\boldsymbol{u}_n$ 函数.

2. 场的量子化

引进电子产生算符 a_n^+ 和湮没算符 a_n，它们具有如下表示:

$$a_n^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_n}}(\omega_n q_n - \mathrm{i}p_n) \tag{2.7.57}$$

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_n}}(\omega_n q_n + \mathrm{i}p_n) \tag{2.7.58}$$

其中 p 和 q 是熟知的动量和广义坐标，并满足如下对易关系:

$$[q_n, p_m] = \mathrm{i}\hbar\delta_{nm} \tag{2.7.59}$$

方程(2.7.57)和(2.7.58)也具有关系：

$$p_n = \mathrm{i}\sqrt{\frac{\hbar\omega_n}{2}}(a_n^+ - a_n) \tag{2.7.60}$$

$$q_n = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_n}}(a_n^+ + a_n) \tag{2.7.61}$$

产生算符 a_n^+ 和湮没算符 a_n 满足对易关系：

$$[a_n, a_m^+] = \delta_{nm} \tag{2.7.62}$$

其他的产生算符 a_n^+ 和 a_m^+，湮没算符 a_n 和 a_m 之间满足如下对易关系：

$$[a_n^+, a_m^+] = [a_n, a_m] = 0 \tag{2.7.63}$$

场量子化后的系统哈密顿量为

$$H = \sum_n \frac{1}{2}\{p_n^2 + \omega_n^2 q_n^2\} = \sum_n \hbar\omega_n(a_n^+ a_n + \frac{1}{2}) \tag{2.7.64}$$

3. 矢量势 $\boldsymbol{A}$ 的驻波和行波表示

由方程(2.7.52)，矢量势 $\boldsymbol{A}$ 在驻波下可以展开为正弦和余弦函数

$$\boldsymbol{A}=\sqrt{\frac{2}{\varepsilon V}}\sum_{\sigma=1}^{2}\sum_{n}^{"}\boldsymbol{e}_{n\sigma}[q_{n\sigma}^{\mathrm{c}}\cos(\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r})+q_{n\sigma}^{\mathrm{s}}\sin(\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r})] \tag{2.7.65}$$

其中 $V=L_xL_yL_z$ 是矩形腔体体积，求和算符上两撇表示求和是对 $\boldsymbol{\beta}$ 的半空间进行的，$\boldsymbol{e}_{n\sigma}$ 是确定矢量矢 $\boldsymbol{A}$ 方向的单位矢量，矢量 $\boldsymbol{\beta}_n$ 和半径矢量 $\boldsymbol{r}$ 的点乘确定垂直于 $\boldsymbol{\beta}_n$ 的驻波节平面，系数 $q_{n\sigma}^{\mathrm{c}}$ 和 $q_{n\sigma}^{\mathrm{s}}$ 代替了上式 q_n，它们当 $\boldsymbol{\beta}_n^2=\varepsilon\mu\omega_n^2$ 时满足谐振子方程(2.7.56).

我们来讨论将矢量势 $\boldsymbol{A}$ 的驻波表示转变为行波表示. 考虑到 $q_{n\sigma}^{\mathrm{c}}$ 和 $q_{n\sigma}^{\mathrm{s}}$ 是谐振子方程(2.7.56)的解

$$q_{n\sigma}^{i}=c_{n\sigma}^{i}\cos\omega_n t+d_{n\sigma}^{i}\sin\omega_n t \qquad (i=\mathrm{c,s}) \tag{2.7.66}$$

计及 $p_n=\dot{q}_n$，则有

$$\frac{1}{\omega_n}p_{n\sigma}^{i}=-c_{n\sigma}^{i}\sin\omega_n t+d_{n\sigma}^{i}\cos\omega_n t \qquad (i=\mathrm{c,s}) \tag{2.7.67}$$

式(2.7.67)可转换成

$$c_{n\sigma}^{i}=q_{n\sigma}^{i}\cos\omega_n t-\frac{1}{\omega_n}p_{n\sigma}^{i}\sin\omega_n t \quad (i=\mathrm{c,s}) \tag{2.7.68}$$

$$d_{n\sigma}^{i}=q_{n\sigma}^{i}\sin\omega_n t-\frac{1}{\omega_n}p_{n\sigma}^{i}\cos\omega_n t \qquad (i=\mathrm{c,s}) \tag{2.7.69}$$

由方程(2.7.68)和(2.7.69)得到

$$\begin{aligned}&q_{n\sigma}^{\mathrm{c}}\cos(\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r})+q_{n\sigma}^{\mathrm{s}}\sin(\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r})=c_{n\sigma}^{i}\cos\omega_n t\cos(\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r})+\\&d_{n\sigma}^{i}\sin\omega_n t\cos(\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r})+c_{n\sigma}^{i}\cos\omega_n t\sin(\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r})+d_{n\sigma}^{i}\sin\omega_n t\sin(\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{2.7.70}$$

或者

$$\begin{aligned}&q_{n\sigma}^{\mathrm{c}}\cos(\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r})+q_{n\sigma}^{\mathrm{s}}\sin(\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r})=\frac{1}{2}[(c_{n\sigma}^{\mathrm{c}}+d_{n\sigma}^{\mathrm{s}})\cos(\omega_n t-\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r})\\&+(c_{n\sigma}^{\mathrm{c}}-d_{n\sigma}^{\mathrm{s}})\cos(\omega_n t+\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r})+(d_{n\sigma}^{\mathrm{c}}-c_{n\sigma}^{\mathrm{s}})\sin(\omega_n t-\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r})\\&+(d_{n\sigma}^{\mathrm{c}}+c_{n\sigma}^{\mathrm{s}})\sin(\omega_n t+\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r})]\end{aligned} \tag{2.7.71}$$

运用关系

$$\beta_{-n}=-\beta_{-n}，\quad \omega_{-n}=-\omega_{-n} \tag{2.7.72}$$

并且定义

$$c_{-n\sigma}^{\mathrm{c}} = c_{n\sigma}^{\mathrm{c}}\,,\quad d_{-n\sigma}^{\mathrm{c}} = d_{n\sigma}^{\mathrm{c}} \tag{2.7.73}$$

$$c_{-n\sigma}^{\mathrm{s}} = -c_{n\sigma}^{\mathrm{s}}\,,\quad d_{-n\sigma}^{\mathrm{s}} = -d_{n\sigma}^{\mathrm{s}} \tag{2.7.74}$$

$$\boldsymbol{e}_{-n\sigma} = \boldsymbol{e}_{n\sigma} \tag{2.7.75}$$

对整个 β 空间进行积分，得到矢量势 $\boldsymbol{A}$ 的行波表示为

$$\boldsymbol{A} = \sqrt{\frac{1}{2\varepsilon V}}\sum_{\sigma=1}^{2}\sum_{n}\boldsymbol{e}_{n\sigma}[(c_{n\sigma}^{\mathrm{c}} + d_{n\sigma}^{\mathrm{s}})\cos(\omega_n t - \boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r}) + (d_{n\sigma}^{\mathrm{c}} - c_{n\sigma}^{\mathrm{s}})\sin(\omega_n t - \boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r})] \tag{2.7.76}$$

系数 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r}}$ 称作 $\alpha_{n\sigma}^{+}$，由方程(2.7.68)和(2.7.69)，则有

$$\begin{aligned}\alpha_{n\sigma}^{+} = \frac{1}{2}[&(q_{n\sigma}^{\mathrm{c}} - \frac{\mathrm{i}}{\omega}p_{n\sigma}^{\mathrm{c}})\cos\omega_n t - \mathrm{i}(q_{n\sigma}^{\mathrm{c}} - \frac{\mathrm{i}}{\omega}p_{n\sigma}^{\mathrm{c}})\sin\omega_n t \\ &+(q_{n\sigma}^{\mathrm{s}} - \frac{\mathrm{i}}{\omega}p_{n\sigma}^{\mathrm{s}})\sin\omega_n t - \mathrm{i}(q_{n\sigma}^{\mathrm{s}} - \frac{\mathrm{i}}{\omega}p_{n\sigma}^{\mathrm{s}})\cos\omega_n t]\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_n t}\end{aligned} \tag{2.7.77}$$

式(2.7.77)可以简化成

$$\alpha_{n\sigma}^{+} = \frac{1}{2}[(q_{n\sigma}^{\mathrm{c}} - \frac{\mathrm{i}}{\omega_n}p_{n\sigma}^{\mathrm{c}}) + \mathrm{i}(q_{n\sigma}^{\mathrm{s}} - \frac{\mathrm{i}}{\omega_n}p_{n\sigma}^{\mathrm{s}})] \tag{2.7.78}$$

考虑式(2.7.57)和(2.7.58)关系，产生算符和湮没算符有

$$\alpha_{n\sigma}^{+} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_n}}(a_{n\sigma}^{+\mathrm{c}} + \mathrm{i}a_{n\sigma}^{+\mathrm{s}}) \tag{2.7.79}$$

$$\alpha_{n\sigma} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_n}}(a_{n\sigma}^{\mathrm{c}} - \mathrm{i}a_{n\sigma}^{\mathrm{s}}) \tag{2.7.80}$$

我们定义系数 $\alpha_{-n\sigma}^{+}$，并引入产生算符 $\alpha_{-n\sigma}^{+}$ 和湮没算符 $\alpha_{-n\sigma}$

$$\alpha_{-n\sigma}^{+} = \frac{1}{2}[(q_{n\sigma}^{\mathrm{c}} - \frac{\mathrm{i}}{\omega_n}p_{n\sigma}^{\mathrm{c}}) - \mathrm{i}(q_{n\sigma}^{\mathrm{s}} - \frac{\mathrm{i}}{\omega_n}p_{n\sigma}^{\mathrm{s}})] \tag{2.7.81}$$

$$\alpha_{-n\sigma}^{+} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_n}}(a_{n\sigma}^{+\mathrm{c}} - \mathrm{i}a_{n\sigma}^{+\mathrm{s}}) \tag{2.7.82}$$

$$\alpha_{-n\sigma}=\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_n}}(a_{n\sigma}^{\mathrm{c}}+\mathrm{i}a_{n\sigma}^{\mathrm{s}}) \tag{2.7.83}$$

以及

$$\bar{a}_{n\sigma}^{+}=\sqrt{\frac{\omega_n}{\hbar}}\alpha_{n\sigma}^{+}=\frac{1}{\sqrt{2}}(a_{n\sigma}^{+\mathrm{c}}+\mathrm{i}a_{n\sigma}^{+\mathrm{s}}) \tag{2.7.84}$$

$$\bar{a}_{-n\sigma}^{+}=\sqrt{\frac{\omega_n}{\hbar}}\alpha_{-n\sigma}^{+}=\frac{1}{\sqrt{2}}(a_{n\sigma}^{+\mathrm{c}}-\mathrm{i}a_{n\sigma}^{+\mathrm{s}}) \tag{2.7.85}$$

$$\bar{a}_{n\sigma}=\sqrt{\frac{\omega_n}{\hbar}}\alpha_{n\sigma}=\frac{1}{\sqrt{2}}(a_{n\sigma}^{\mathrm{c}}-\mathrm{i}a_{n\sigma}^{\mathrm{s}}) \tag{2.7.86}$$

$$\bar{a}_{-n\sigma}=\sqrt{\frac{\omega_n}{\hbar}}\alpha_{-n\sigma}=\frac{1}{\sqrt{2}}(a_{n\sigma}^{\mathrm{c}}+\mathrm{i}a_{n\sigma}^{\mathrm{s}}) \tag{2.7.87}$$

由此得到矢量势的复行波表示：

$$\boldsymbol{A}=\sum_{\sigma=1}^{2}\sum_{n}\sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon\omega_n V}}\boldsymbol{e}_{n\sigma}(\bar{\alpha}_{n\sigma}^{+}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r}}+\bar{\alpha}_{n\sigma}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}_n\cdot\boldsymbol{r}}) \tag{2.7.88}$$

其中求和是对整个β 空间进行的，即求和的范围为$-\infty<n_x$，n_y，$n_z<+\infty$.

考虑到$\bar{a}_{n\sigma},\bar{a}_{-n\sigma},\bar{a}_{n\sigma}^{+}$ 和 $\bar{a}_{-n\sigma}^{+}$ 满足如下对易关系：

$$[\bar{a}_{n\sigma},\bar{a}_{m\sigma'}^{+}]=\delta_{nm}\delta_{\sigma\sigma'} \tag{2.7.89}$$

$$[\bar{a}_{n\sigma},\bar{a}_{m\sigma'}]=[\bar{a}_{n\sigma}^{+},\bar{a}_{m\sigma'}^{+}]=0 \tag{2.7.90}$$

$$[\bar{a}_{n\sigma},\bar{a}_{-n\sigma}^{+}]=0 \tag{2.7.91}$$

以及方程(2.7.84)~(2.7.87)的逆变换关系：

$$a_{n\sigma}^{+\mathrm{c}}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{a}_{n\sigma}^{+}+\bar{a}_{-n\sigma}^{+}) \tag{2.7.92}$$

$$a_{n\sigma}^{\mathrm{c}}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{a}_{n\sigma}+\bar{a}_{-n\sigma}) \tag{2.7.93}$$

$$a_{n\sigma}^{+\mathrm{s}}=\frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}(\bar{a}_{-n\sigma}^{+}-\bar{a}_{n\sigma}^{+}) \tag{2.7.94}$$

$$a_{n\sigma}^{\mathrm{s}} = \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}(\overline{a}_{n\sigma} - \overline{a}_{-n\sigma}) \tag{2.7.95}$$

由方程(2.7.92)~(2.7.95)，得到驻波表示下的哈密顿量

$$H = \sum_{\sigma}\sum_{n}{}'' \hbar\omega_n(\overline{a}_{n\sigma}^{+\mathrm{c}}\overline{a}_{n\sigma}^{\mathrm{c}} + \frac{1}{2} + \overline{a}_{n\sigma}^{+\mathrm{s}}\overline{a}_{n\sigma}^{\mathrm{s}} + \frac{1}{2}) \tag{2.7.96}$$

借助方程(2.7.92)~(2.7.95)，则得到行波表示下的哈密顿量

$$H = \sum_{\sigma}\sum_{n}{}'' \hbar\omega_n(\overline{a}_{n\sigma}^{+}\overline{a}_{n\sigma} + \frac{1}{2} + \overline{a}_{-n\sigma}^{+}\overline{a}_{-n\sigma} + \frac{1}{2}) \tag{2.7.97}$$

式(2.7.97)求和上面的两撇"表示对β 的半空间进行的，后面的求和是对β 的整个空间(n_x，n_y，n_z 的所有值)进行的，于是有

$$H = \sum_{\sigma}\sum_{n} \hbar\omega_n(\overline{a}_{n\sigma}^{+}\overline{a}_{n\sigma} + \frac{1}{2}) \tag{2.7.98}$$

式(2.7.98)表示的平面行波表示下的哈密顿量和式(2.9.16)表示的普适哈密顿量具有相同的形式.

2.7.7　散射算符(散射矩阵)

相互作用系统的薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|\psi_{\mathrm{i}}\rangle = H_{\mathrm{int}}^{\mathrm{i}}|\psi_{\mathrm{i}}\rangle \tag{2.7.99}$$

方程(2.7.99)积分变成

$$|\psi_{\mathrm{i}}(t)\rangle = |\psi_{\mathrm{i}}(0)\rangle + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t H_{\mathrm{int}}^{\mathrm{i}}(\tau)|\psi_{\mathrm{i}}\rangle\mathrm{d}\tau \tag{2.7.100}$$

方程(2.7.100)很少获得严格解，然而可以运用循环迭代法得到一级近似表式

$$|\psi_{\mathrm{i}}(t)\rangle = [1 + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t H_{\mathrm{int}}^{\mathrm{i}}(\tau)|\psi_{\mathrm{i}}\rangle\mathrm{d}\tau]|\psi_{\mathrm{i}}(0)\rangle \tag{2.7.101}$$

然后将式(2.7.101)代入(2.7.100)，得到二级近似表式

$$|\psi_{\mathrm{i}}(t)\rangle = [1 + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t H_{\mathrm{int}}^{\mathrm{i}}(\tau)\mathrm{d}\tau$$

$$+\frac{1}{(\mathrm{i}\hbar)^2}\int_0^t \mathrm{d}\tau_1\int_0^{\tau_1} H_{\mathrm{int}}^{\mathrm{i}}(\tau_1)H_{\mathrm{int}}^{\mathrm{i}}(\tau_2)\mathrm{d}\tau_2]|\psi_{\mathrm{i}}(0)\rangle \tag{2.7.102}$$

上述过程重复进行下去，得到$|\psi_{\mathrm{i}}(t)\rangle$的一个无穷级数. 引入一个散射算符 S, 它的矩阵元构成散射矩阵, 具有表式

$$|\psi_i(t)\rangle = S|\psi_i(0)\rangle \tag{2.7.103}$$

因此散射算符 S 可以写成一个无穷级数

$$\begin{aligned}
S &= 1 + S^{(1)} + S^{(2)} + S^{(3)} + \cdots \\
&= 1 + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t H_{\mathrm{int}}^{\mathrm{i}}(\tau)\mathrm{d}\tau \\
&\quad + \frac{1}{(\mathrm{i}\hbar)^2}\int_0^t \mathrm{d}\tau_1\int_0^{\tau_1} H_{\mathrm{int}}^{\mathrm{i}}(\tau_1)H_{\mathrm{int}}^{\mathrm{i}}(\tau_2)\mathrm{d}\tau_2 \\
&\quad + \frac{1}{(\mathrm{i}\hbar)^3}\int_0^t \mathrm{d}\tau_1\int_0^{\tau_1} \mathrm{d}\tau_2\int_0^{\tau_2} H_{\mathrm{int}}^{\mathrm{i}}(\tau_1)H_{\mathrm{int}}^{\mathrm{i}}(\tau_2)H_{\mathrm{int}}^{\mathrm{i}}(\tau_3)\mathrm{d}\tau_3 \\
&\quad + \cdots
\end{aligned} \tag{2.7.104}$$

系统从初态$|\psi_{\mathrm{i}}(0)\rangle$达到终态$|\psi_{\mathrm{f}}(t)\rangle$的概率为

$$P_{\mathrm{f}} = |\langle E_{\mathrm{f}}|\psi_{\mathrm{i}}(t)\rangle|^2 \tag{2.7.105}$$

由关系式(2.7.103)，式(2.7.105)成为

$$\langle E_{\mathrm{f}}|\psi_{\mathrm{i}}(t)\rangle = \langle E_{\mathrm{f}}|S|\psi_{\mathrm{i}}(0)\rangle \tag{2.7.106}$$

考虑到$|\psi_{\mathrm{i}}(0)\rangle$被选作另一个本征矢量$|\psi_{\mathrm{i}}(0)\rangle = |E_{\mathrm{i}}\rangle$，散射矩阵 S 的矩阵元有

$$S_{\mathrm{fi}} = \langle E_{\mathrm{f}}|S|E_{\mathrm{i}}\rangle \tag{2.7.107}$$

这是从初态$|E_{\mathrm{i}}\rangle$到终态$|E_{\mathrm{f}}\rangle$的跃迁概率振幅.

2.7.8 瑞利散射的跃迁概率和散射图形规则

1. 瑞利散射的跃迁概率

运用二级微扰理论处理双光子过程，在双光子吸收情形，相互作用哈密顿量中 $\boldsymbol{A}^2$ 项不影响原子态,因此能量不守恒，$\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{A}$ 项对双光子吸收产生贡献.在瑞利散射情形,由于原子在散射前和散射后态函数$|\Psi_{\mathrm{i}}\rangle$是相同的，相互作用哈密顿量中只

有 $\boldsymbol{A}^2$ 项对瑞利散射有贡献.为了计算瑞利散射的跃迁概率,考虑式(2.7.14)的相互作用哈密顿量和复矢量势的行波表示式(2.7.88)，互作用哈密顿量的 $\boldsymbol{A}^2$ 项是二级项，散射算符由如下项表示

$$S = S^{(1)} + S^{(2)}$$

$$= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t H_{\mathrm{int}}^{\mathrm{i}}(\tau)\mathrm{d}\tau + \frac{1}{(\mathrm{i}\hbar)^2}\int_0^t \mathrm{d}\tau_1 \int_0^{\tau_1} H_{\mathrm{int}}^{\mathrm{i}}(\tau_1) H_{\mathrm{int}}^{\mathrm{i}}(\tau_2)\mathrm{d}\tau_2 \tag{2.7.108}$$

原子态由$|\psi\rangle$表示，光子态由$|n\rangle$表示，系统的初态和终态可表示为

$$|\varPhi_{\mathrm{i}}\rangle = |\psi_{\mathrm{i}}\rangle |n_1\rangle |n_2\rangle \tag{2.7.109}$$

$$|\varPhi_{\mathrm{f}}\rangle = |\psi_{\mathrm{i}}\rangle |n_1 - 1\rangle |n_2 + 1\rangle \tag{2.7.110}$$

系统的初态和终态能量为

$$E_{\mathrm{i}} = W_1 + \hbar n_1 \omega_1 + \hbar n_2 \omega_2 \tag{2.7.111}$$

$$E_{\mathrm{f}} = W_2 + \hbar(n_1 - 1)\omega_1 + \hbar(n_2 + 1)\omega_2 \tag{2.7.112}$$

瑞利散射情形,辐射模 1 和模 2 的频率是等同的(能量则相同 $W_1=W_2$). 系统从初态到终态的跃迁概率

$$P = |\langle \varPhi_{\mathrm{f}} | S | \varPhi_{\mathrm{i}} \rangle|^2 \tag{2.7.113}$$

式(2.7.108)中 $S^{(1)}$和 $S^{(2)}$的矩阵元有

$$\langle \varPhi_{\mathrm{f}} | S^{(1)} | \varPhi_{\mathrm{i}} \rangle = -\mathrm{i}\frac{e^2}{m}\langle \varPhi_{\mathrm{f}} | A^2 | \varPhi_{\mathrm{i}} \rangle \frac{\sin[(E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}})t/(2\hbar)]}{E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}})/t/(2h)} \tag{2.7.114}$$

$$\langle \varPhi_{\mathrm{f}} | S^{(2)} | \varPhi_{\mathrm{i}} \rangle = -\mathrm{i}\frac{2e^2}{m}\sum_{\nu} \frac{\langle \varPhi_{\mathrm{f}} | A^2 | \varPhi_{\nu} \rangle \langle \varPhi_{\nu} | A^2 | \varPhi_{\mathrm{i}} \rangle}{E_{\mathrm{i}} - E_{\nu}}$$

$$\times \frac{\sin[(E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}})t/(2\hbar)]}{E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}})/t/(2h)} \tag{2.7.115}$$

单位时间的跃迁概率为

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{e}{m}\right)^4 |K_{\mathrm{fi}}|^2 \delta(E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}}) \tag{2.7.116}$$

其中跃迁矩阵元为

$$K_{\mathrm{fi}}=\sum_n\left\{\sum_\nu\left(\frac{\langle\Phi_{\mathrm{f}}\,|\,\boldsymbol{p}_n\cdot\boldsymbol{A}_n\,|\,\Phi_\nu\rangle\langle\Phi_\nu\,|\,\boldsymbol{p}_n\cdot\boldsymbol{A}_n\,|\,\Phi_{\mathrm{i}}\rangle}{E_{\mathrm{i}}-E_\nu}\right)\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}m\langle\Phi_{\mathrm{f}}\,|\,\boldsymbol{A}_n^2\,|\,\Phi_{\mathrm{i}}\rangle\right\} \tag{2.7.117}$$

式中对 n 求和是将研究单个原子的瑞利散射量子理论扩展到多个原子的理论，$\boldsymbol{p}_n$ 是第 n 个原子的电子动量算符，$\boldsymbol{A}_n$ 是第 n 个原子的矢量势，假如每个原子具有多个电子，则必须对所有的电子求和. 在多个原子情形，相应的相互作用哈密顿量以及态矢量必须进行如下的替代：

$$H_{\mathrm{int}}\to\sum_n H_{\mathrm{int}}^{(n)} \tag{2.7.118}$$

$$|\,\psi\rangle\,|\,n_1\rangle\,|\,n_2\rangle\to|\,\psi_i^{(1)}\rangle\,|\,\psi_i^{(2)}\rangle\,|\,\psi_i^{(3)}\rangle\cdots|\,n_1\rangle\,|\,n_2\rangle \tag{2.7.119}$$

上式中$|\psi_{\mathrm{i}}^{(n)}\rangle$代表第 n 个原子的态函数. 因为式(2.7.108)中包含相互作用哈密顿量的乘积，式(2.7.116)出现了二次求和. 应该指出，下列 $\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}$ 矩阵元的乘积满足正交关系

$$\langle\Phi_{\mathrm{f}}\,|\,\boldsymbol{p}_n\cdot\boldsymbol{A}_n\,|\,\Phi_\nu\rangle\langle\Phi_\nu\,|\,\boldsymbol{p}_m\cdot\boldsymbol{A}_m\,|\,\Phi_{\mathrm{i}}\rangle=0\qquad(n\neq m) \tag{2.7.120}$$

这是由于 $\boldsymbol{p}_n$ 和 $\boldsymbol{p}_m$ 作用在不同的原子态函数上，它们留下两个原子在激发态，而终态的态函数只包含基态原子. 态函数的正交性决定式(2.7.119)关系成立.

根据矢量势的复行波表示公式(2.7.88)得到的双光子吸收下的跃迁矩阵元为

$$K_{\mathrm{fi}}=\frac{\hbar}{2\varepsilon_0V}\sqrt{\frac{n_1n_2}{\omega_1\omega_2}}\sum_\nu\left\{\frac{\langle\psi_{\mathrm{f}}\,|\,\boldsymbol{e}_2\cdot\boldsymbol{p}\,|\,\psi_\nu\rangle\langle\psi_\nu\,|\,\boldsymbol{e}_1\cdot\boldsymbol{p}\,|\,\psi_{\mathrm{i}}\rangle}{E_{\mathrm{i}}-E'_\nu}\right.$$

$$\left.+\frac{\langle\psi_{\mathrm{f}}\,|\,\boldsymbol{e}_1\cdot\boldsymbol{p}\,|\,\psi_\nu\rangle\langle\psi_\nu\,|\,\boldsymbol{e}_2\cdot\boldsymbol{p}\,|\,\psi_{\mathrm{i}}\rangle}{E_{\mathrm{i}}-E''_\nu}\right\} \tag{2.7.121}$$

下标 1 和 2 表示第 1 第 2 个模，$\boldsymbol{e}$ 表示模的单位偏振矢量，系统的两个中间能态函数为

$$|\,\Phi_\nu\rangle=|\,\psi_\nu\rangle\,|\,n_1-1\rangle\,|\,n_2\rangle \tag{2.7.122a}$$

$$|\,\Phi''_\nu\rangle=|\,\psi_\nu\rangle\,|\,n_1\rangle\,|\,n_2-1\rangle \tag{2.7.122b}$$

相应的能量差

$$E_{\rm i} - E'_\nu = W_{\rm i} - W_\nu + \hbar\omega_1 \tag{2.7.123a}$$

$$E_{\rm i} - E''_\nu = W_1 - W_\nu + \hbar\omega_2 \tag{2.7.123b}$$

当我们求两个辐射模的同种原子系统的瑞利跃迁矩阵元时，由于原子是等同的，只要将式(2.7.121)对 n 的求和去掉，将ω替代ω_1 和ω_2. 因此其瑞利跃迁矩阵元为

$$K_{\rm fi} = \frac{\hbar}{2\omega\varepsilon_0 V}\sqrt{n_1(n_2+1)}\left\{\sum_\nu\left(\frac{\langle\psi_{\rm f}|\boldsymbol{e}_1\cdot\boldsymbol{p}|\psi_\nu\rangle\langle\psi_\nu|\boldsymbol{e}_2\cdot\boldsymbol{p}|\psi_{\rm i}\rangle}{E_{\rm i}-E'_\nu}\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{\langle\psi_{\rm f}|\boldsymbol{e}_2\cdot\boldsymbol{p}|\psi_\nu\rangle\langle\psi_\nu|\boldsymbol{e}_1\cdot\boldsymbol{p}|\psi_{\rm i}\rangle}{E_{\rm i}-E''_\nu}\right)+m(\boldsymbol{e}_1\cdot\boldsymbol{e}_2)\right\} \tag{2.7.124}$$

系统的两个中间能态函数和能量差分别为

$$|\varPhi'_\nu\rangle = |\psi_\nu\rangle|n_1\rangle|n_2+1\rangle \tag{2.7.125a}$$

$$E_{\rm i} - E'_\nu = W_1 - W_\nu - \hbar\omega_1 = -\hbar(\omega_{\nu1}+\omega) \tag{2.7.125b}$$

$$|\varPhi''_\nu\rangle = |\psi_\nu\rangle|n_1-1\rangle|n_2\rangle \tag{2.7.126a}$$

$$E_{\rm i} - E''_\nu = W_1 - W_\nu + \hbar\omega_2 = -\hbar(\omega_{\nu1}-\omega) \tag{2.7.126b}$$

其中$|\psi_\nu\rangle$ 和 W_ν 是原子激发态的态函数和能量，可以通过电偶极跃迁从基态到达激发态.

2. 瑞利散射图形规则

瑞利散射属于双光子过程. 如图 2-7-2(a)所示，电子在左边的顶角吸收一个$\omega_{\rm l}$光子进入虚态，在右边的顶角发射一个$\omega_{\rm s}(=\omega_{\rm l})$光子. 相反的过程示于图 2-7-2(b). 电子在第一个顶角首先发射一个$\omega_{\rm l}$ 光子进入虚态，然后在第二个顶角吸收一个$\omega_{\rm s}(=\omega_{\rm l})$光子，完成整个散射过程. 图 2-7-2(a)和(b)中的实线代表束缚电子，箭头代表散射过程进行的方向. 瑞利散射的电子能级跃迁过程示于图 2-7-2(c). 电子在散射前已占据了低能级的 i 态，由于受到入射光子的激发，电子跃迁到虚能级ν 态，散射后又回到了 i 态. 每一次跃迁伴随了一个光子的发射，或者一个光子的吸收. 原子从基态开始经虚跃迁到达激发态，通过另一个虚跃迁回到基态. 瑞利散射没有改变原子的状态.

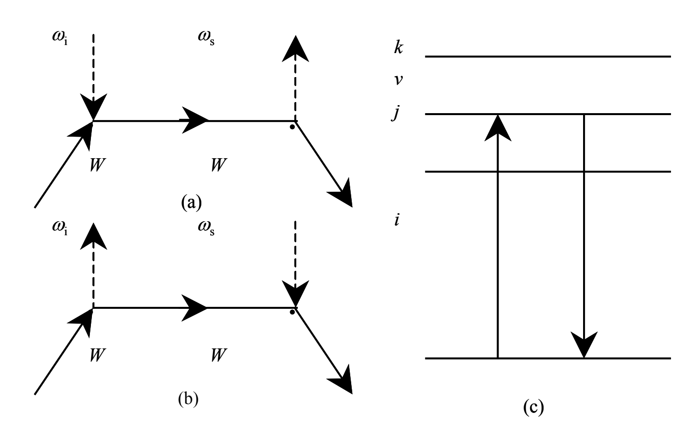


图 2-7-2　(a)和(b)瑞利散射的费曼图, (c)瑞利散射的虚跃迁过程.

2.7.9　拉曼散射的量子理论和图形规则

拉曼散射的半经典处理是在三级微扰理论框架内进行的. 拉曼散射的量子理论则处理双光子过程. 根据表 2-7-1，相互作用哈密顿量中 $\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}$ 项和 $\boldsymbol{A}^2$ 项对光散射激发的贡献可以知道，除了自由电子(包括气体等离子体中电子)， $\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}$ 项对其他各种激发均有贡献. 由于 $\boldsymbol{A}^2$ 项对涉及不同分子态的过程不产生贡献，在考虑相互作用哈密顿量时将其略去.

1. 单个分子的拉曼散射量子理论和费恩曼图形规则

单个分子系统的初态和终态的态函数为

$$|\varPhi_{\rm i}\rangle = |\psi_{\rm i}\rangle\,|n_{\rm i}\rangle\,|n_{\rm s}\rangle \tag{2.7.127a}$$

$$|\varPhi_{\rm f}\rangle = |\psi_{\rm f}\rangle\,|n_{\rm i}-1\rangle\,|n_{\rm s}+1\rangle \tag{2.7.127b}$$

其中$|\psi_{\rm i}\rangle$和$|\psi_{\rm f}\rangle$代表具有能量 $W_{\rm i}$ 和 $W_{\rm f}$ 的原子初态和终态，$n_{\rm i}$ 代表入射或者泵浦光子数目，$n_{\rm s}$ 代表散射光子数目.相应的初终态能量关系

$$E_{\rm i} = W_{\rm i} + \hbar\omega_{\rm i} n_{\rm i} + \hbar\omega_{\rm s} n_{\rm s} \tag{2.7.128a}$$

$$E_{\rm f} = W_{\rm f} + \hbar\omega_{\rm i}(n_{\rm i}-1) + \hbar\omega_{\rm s}(n_{\rm s}+1) \tag{2.7.128b}$$

类似式(2.7.116)，由于拉曼过程，特定分子的振动能态发生改变，单位时间里从态$|\varPhi_{\rm i}\rangle$跃迁到态$|\varPhi_{\rm f}\rangle$的概率

$$\frac{{\rm d}P}{{\rm d}t} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{e}{m}\right)^4 |K_{\rm fi}|^2\ \delta(E_{\rm f}-E_{\rm i}) \tag{2.7.129}$$

这时跃迁矩阵元为

$$K_{\mathrm{fi}}=\sum_{\nu}\left\{\frac{\langle\Phi_{\mathrm{f}}\,|\,\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}\,|\,\Phi_{\nu}\rangle\langle\Phi_{\nu}\,|\,\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}\,|\,\Phi_{\mathrm{i}}\rangle}{E_{\mathrm{i}}-E_{\nu}}\right\} \tag{2.7.130}$$

运用式(2.7.88)的矢量势行波表示关系，将式(2.7.127a)和(2.7.127b)代入式(2.7.130)，则有

$$K_{\mathrm{fi}}=\frac{\hbar}{2V}\sqrt{\frac{n_{\mathrm{i}}(n_{\mathrm{s}}+)}{\varepsilon_{\mathrm{i}}\varepsilon_{\mathrm{s}}\omega_{\mathrm{i}}\omega_{\mathrm{s}}}}\sum_{\nu}\left\{\frac{\langle\psi_{\mathrm{f}}\,|\,\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}\cdot\boldsymbol{p}\,|\,\psi_{\nu}\rangle\langle\psi_{\nu}\,|\,\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}\cdot\boldsymbol{p}\,|\,\psi_{\mathrm{i}}\rangle}{E_{\mathrm{i}}-E'_{\nu}}+\frac{\langle\psi_{\mathrm{f}}\,|\,\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}\cdot\boldsymbol{p}\,|\,\psi_{\nu}\rangle\langle\psi_{\nu}\,|\,\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}\cdot\boldsymbol{p}\,|\,\psi_{\mathrm{i}}\rangle}{E_{\mathrm{i}}-E''_{\nu}}\right\}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{\beta}_{\mathrm{i}}-\boldsymbol{\beta}_{\mathrm{s}})\cdot\boldsymbol{r}} \tag{2.7.131}$$

式中 $\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}$，$\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}$ 分别是入射场和散射场的单位矢量，E'_{ν}和 E''_{ν}分别是中间态$|\Phi'_{\nu}\rangle$和虚态$|\Phi''_{\nu}\rangle$的本征能量，具有如下关系

$$|\Phi'_{\nu}\rangle=|\psi_{\nu}\rangle\,|\,n_{\mathrm{i}}\rangle\,|\,n_{\mathrm{s}}+1\rangle \tag{2.7.132a}$$

$$E'=W_{\nu}+\hbar\omega_{\mathrm{i}}n_{\mathrm{i}}+\hbar\omega_{\mathrm{s}}(n_{\mathrm{s}}+1) \tag{2.7.132b}$$

$$|\Phi''_{\nu}\rangle=|\psi_{\nu}\rangle\,|\,n_{\mathrm{i}}-1\rangle\,|\,n_{\mathrm{s}}\rangle \tag{2.7.133a}$$

$$E''=W_{\nu}+\hbar\omega_{\mathrm{i}}(n_{\mathrm{i}}-1)+\hbar\omega_{\mathrm{s}}n_{\mathrm{s}} \tag{2.7.133b}$$

拉曼散射的费曼图示于图 2-7-3(a)，电子在顶角 1 吸收一个频率为ω_{i}的光子进入中间态 W_{m}，在顶角 2 发射一个频率为ω_{s}的光子完成光散射过程. 同样图(b)中，电子在顶角 1 发射一个频率为ω_{i}的光子进入中间态 W_{m}，在顶角 2 吸收一个频率为ω_{s}的光子也完成了光散射过程. 图 2-7-3 中 W_{i}, W_{f} 和 W_{m} 分别表示该散射过程的初态，终态和中间态的能量，ω_{i}和ω_s分别是发射(吸收)光子和散射光子的频率.

图 2-7-3(c)给出了产生拉曼效应的相关电子能级分布和跃迁情况. 由此了解拉曼跃迁过程满足的条件. 满足拉曼散射的初态能量 W_{i} 和终态能量 W_{f}(图 2-7-3(a)和(b)所示)所属范围归纳如下:

(1) W_{i}和 W_{f}属于相同原子，分子的不同的电子态如图 2-7-3(c)中ω_1 和ω_2所示，初态能量 W_{i} 属于电子基态，终态能量 W_{f}属于电子激发态. 由于这两个态之间的能量差很大，激发频率很高.

(2) W_{i} 和 W_{f} 属于相同电子能态的不同振动态. 如图 2-7-3(c)中ω_3 和 ω_4 所示，ω_3相应于处在相同电子基态的不同振动能级之间的跃迁，ω_4则相应于处在相同电子激发态的不同振动能级之间的跃迁. 因此ω_3 和 ω_4的频率较低.

(3) W_i 和 W_f 可以属于原子，分子相同的电子态，相同的振动态的不同的转动态. 这一能级状态没有在图 2-7-3 中给出. 由于各转动能级之间能量差极其小，相应的转动频率非常低. 应该指出，拉曼效应中最通常出现的情况是第 2 类情形中处于电子基态不同振动能级之间的跃迁，例如振动频率ω_3相应的过程.

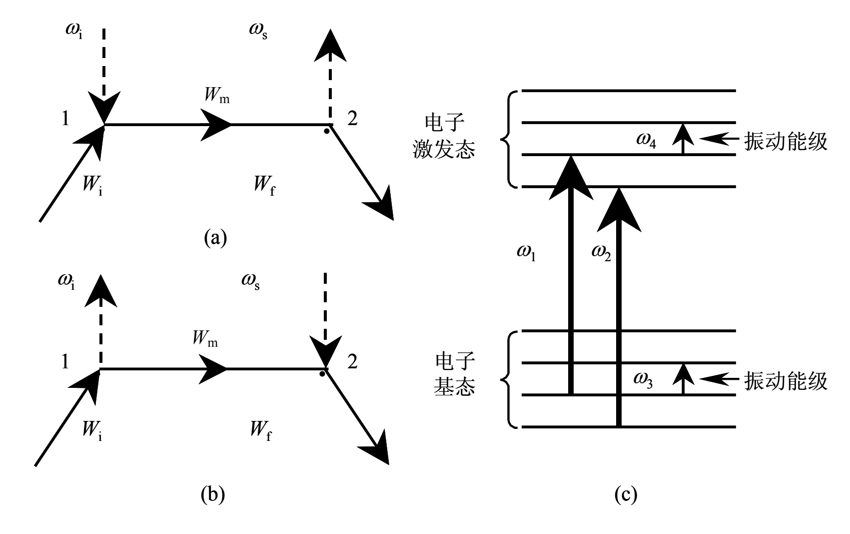


图 2-7-3 (a)和(b)拉曼散射的费曼图，(c)拉曼散射能级分布.

2. 两个不同分子拉曼跃迁概率的讨论

两个不同分子的初态和终态表示为

$$|\Phi_\text{i}\rangle=|\psi_\text{i}\rangle|\varphi_\text{i}\rangle|n_\text{i}\rangle|n_\text{s}\rangle \tag{2.7.134a}$$

$$|\Phi_\text{f}\rangle=|\psi_\text{f}\rangle|\varphi_\text{f}\rangle|n_\text{i}-1\rangle|n_\text{s}+1\rangle \tag{2.7.134b}$$

对两个分子求和得到

$$K_\text{fi}=\frac{\hbar}{2V}\sqrt{\frac{n_\text{i}(n_\text{s}+1)}{\varepsilon_\text{i}\varepsilon_\text{s}\omega_\text{i}\omega_\text{s}}}\times\left\{\frac{\langle\psi_\text{f}|\boldsymbol{e}_\text{i}\cdot\boldsymbol{p}_2|\psi_\text{i}\rangle\langle\varphi_\text{f}|\boldsymbol{e}_\text{s}\cdot\boldsymbol{p}_1|\varphi_\text{i}\rangle}{V_\text{i}-V_\text{f}-\hbar\omega_\text{s}}\text{e}^{\text{i}(\boldsymbol{\beta}_\text{i}\cdot\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{\beta}_\text{s}\cdot\boldsymbol{r}_1)}\right.$$

$$+\frac{\langle\varphi_\text{f}|\boldsymbol{e}_\text{i}\cdot\boldsymbol{p}_1|\varphi_\text{i}\rangle\langle\psi_\text{f}|\boldsymbol{e}_\text{s}\cdot\boldsymbol{p}_2|\psi_\text{i}\rangle}{W_\text{i}-W_\text{f}-\hbar\omega_\text{s}}\text{e}^{\text{i}(\boldsymbol{\beta}_\text{i}\cdot\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{\beta}_\text{s}\cdot\boldsymbol{r}_2)}$$

$$+\frac{\langle\psi_\text{f}|\boldsymbol{e}_\text{s}\cdot\boldsymbol{p}_2|\psi_\text{i}\rangle\langle\varphi_\text{f}|\boldsymbol{e}_\text{i}\cdot\boldsymbol{p}_1|\varphi_\text{i}\rangle}{V_\text{i}-V_\text{f}-\hbar\omega_\text{s}}\text{e}^{\text{i}(\boldsymbol{\beta}_\text{i}\cdot\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{\beta}_\text{s}\cdot\boldsymbol{r}_2)}$$

$$+\frac{\langle\varphi_{\mathrm{f}}\,|\,\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}\cdot\boldsymbol{p}_1\,|\,\varphi_{\mathrm{i}}\rangle\langle\psi_{\mathrm{f}}\,|\,\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}\cdot\boldsymbol{p}_2\,|\,\psi_{\mathrm{i}}\rangle}{W_{\mathrm{i}}-W_{\mathrm{f}}-\hbar\omega_{\mathrm{s}}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{\beta}_{\mathrm{i}}\cdot\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{\beta}_{\mathrm{s}}\cdot\boldsymbol{r}_1)}\Bigg\}\tag{2.7.135}$$

上式下标 1 属于态矢量$|\varphi\rangle$和本征能量 V，下标 2 属于态矢量$|\psi\rangle$和本征能量 W. 矢量 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 分别是第一个分子和第二个分子的位矢. 能量守恒的条件为

$$V_{\mathrm{f}}-V_{\mathrm{i}}+(W_{\mathrm{f}}-W_{\mathrm{i}})=\hbar(\omega_{\mathrm{i}}-\omega_{\mathrm{s}})\tag{2.7.136}$$

式(2.7.136)能够写成

$$V_{\mathrm{i}}-V_{\mathrm{f}}-\hbar\omega_{\mathrm{s}}=-(W_{\mathrm{i}}-W_{\mathrm{f}}+\hbar\omega_{\mathrm{i}})\tag{2.7.137a}$$

$$V_{\mathrm{i}}-V_{\mathrm{f}}+\hbar\omega_{\mathrm{i}}=-(W_{\mathrm{i}}-W_{\mathrm{f}}-\hbar\omega_{\mathrm{s}})\tag{2.7.137b}$$

如果将式(2.7.137a)和(2.7.137b)代入式(2.7.135)，则得到 $K_{\mathrm{fi}}=0$. 计算表明，两个不同的分子同时被激发时的跃迁概率等于零，说明两个不同分子的拉曼过程是不可能的.

3. 气体,液体和固体介质中拉曼跃迁概率

式(2.7.129)表示的跃迁概率是由于拉曼散射引起特定的分子振动能态的改变得到的. 由于我们对哪些分子产生散射并不感兴趣，在单位时间所有分子的跃迁概率只要对式(2.7.129)进行求和即可获得. 通过求和得知多少入射光子转换成拉曼光子以及分子受激发情况. 对于所有的分子，它们的初终态能量差 $W_{\mathrm{f}}-W_{\mathrm{i}}$ 是不相同的. 为此引进一个分布函数$\rho(W_{\mathrm{f}}-W_{\mathrm{i}})$，在能量间隔 $d(W_{\mathrm{f}}-W_{\mathrm{i}})$产生的分子数变化 $\mathrm{d}N$ 能够表示为

$$\mathrm{d}N=N_1\rho(W_{\mathrm{f}}-W_{\mathrm{i}})d(W_{\mathrm{f}}-W_{\mathrm{i}})\tag{2.7.138}$$

其中 N_1 是在拉曼散射中处在较低振动态上的分子数. 如果入射泵浦频率和散射光频率保持不变，则有

$$d(E_{\mathrm{f}}-E_{\mathrm{i}})=d(W_{\mathrm{f}}-W_{\mathrm{i}})\tag{2.7.139}$$

因而式(2.7.129)的求和可以通过式(2.7.138)和(2.7.139)的积分替代. 则发射拉曼光子的概率有

$$P_{\mathrm{e}}=\frac{\pi e^4}{2m^4V^2\hbar}\frac{N_1n_{\mathrm{i}}(n_{\mathrm{s}}+1)}{\varepsilon_{\mathrm{i}}\varepsilon_{\mathrm{s}}\omega_{\mathrm{i}}\omega_{\mathrm{s}}}\times\left|\sum_{\nu}\frac{(\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}\cdot\boldsymbol{p}_{\mathrm{f}\nu})(\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}\cdot\boldsymbol{p}_{\nu\mathrm{i}})}{\omega_{\nu\mathrm{i}}+\omega_{\mathrm{s}}}+\frac{(\boldsymbol{e}_{\mathrm{s}}\cdot\boldsymbol{p}_{\mathrm{f}\nu})(\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}\cdot\boldsymbol{p}_{\nu\mathrm{i}})}{\omega_{\nu\mathrm{i}}-\omega_{\mathrm{i}}}\right|^2\rho\tag{2.7.140}$$

其中

$$\omega_{\nu\text{i}} = \frac{W_\nu - W_\text{i}}{\hbar} \tag{2.7.141}$$

假如上振动能级由 N_2 原子占有，则吸收频率为ω_s的光子，发射频率为ω_i的光子，这相当于入射ω_s 散射ω_i 的光子形成的反斯托克斯散射. 吸收拉曼光子的概率 P_a可以进行如下的替代就能够获得.

$$\text{i} \to \text{f}\,, \quad \text{f} \to \text{i}\,, \quad \text{i} \to \text{s}\,, \quad \text{s} \to \text{i} \tag{2.7.142}$$

$$N_1 \to N_2\,, \quad n_\text{i} \to n_\text{i} + 1\,, \quad n_\text{s} + 1 \to n_\text{s}$$

$$P_\text{a} = \frac{\pi e^4}{2m^4 V^2 \hbar} \frac{N_2 n_\text{s}(n_\text{i}+1)}{\varepsilon_\text{i}\varepsilon_\text{s}\omega_\text{i}\omega_\text{s}} \times \left| \sum_\nu \frac{(\boldsymbol{e}_\text{s} \cdot \boldsymbol{p}_{\text{f}\nu})(\boldsymbol{e}_\text{i} \cdot \boldsymbol{p}_{\nu\text{i}})}{\omega_{\nu\text{i}} + \omega_\text{i}} + \frac{(\boldsymbol{e}_\text{i} \cdot \boldsymbol{p}_{\text{f}\nu})(\boldsymbol{e}_\text{s} \cdot \boldsymbol{p}_{\nu\text{i}})}{\omega_{\nu\text{i}} - \omega_\text{s}} \right|^2 \rho \tag{2.7.143}$$

由式(2.7.140)的 P_e 和式(2.7.143)的 P_a 两者的差值得到发射一个频率为ω_s 的光子的总概率是

$$P = \frac{N_1 n_\text{i}(n_\text{s}+1) - N_2 n_\text{s}(n_\text{i}+1)}{\varepsilon_\text{i}\varepsilon_\text{s}\omega_\text{i}\omega_\text{s}} \left| \sum_\nu \frac{(\boldsymbol{e}_\text{i} \cdot \boldsymbol{p}_{\text{f}\nu})(\boldsymbol{e}_\text{s} \cdot \boldsymbol{p}_{\nu\text{i}})}{\omega_{\nu\text{i}} + \omega_\text{s}} + \frac{(\boldsymbol{e}_\text{s} \cdot \boldsymbol{p}_{\text{f}\nu})(\boldsymbol{e}_\text{i} \cdot \boldsymbol{p}_{\nu\text{i}})}{\omega_{\nu\text{i}} - \omega_\text{i}} \right|^2 \rho \tag{2.7.144}$$

式(2.7.144)不仅表示气体，液体介质拉曼效应单位时间的发射一个散射光子的概率，而且也表示那些集体振动可以不考虑的固体介质拉曼散射过程在单位时间的发射一个散射光子的概率.

2.8 多声子光散射理论

最近在 CdS，$\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$，PbS 纳米晶的拉曼散射谱上发现多声子峰，引起人们的研究兴趣[11~13]. 这是有关电子-振动系统的光学性质的问题. 在电子-振动系统中振动模和简并电子态的对称性破缺耦合表现宽范围的输运现象和光学现象，这就是所谓的杨-特勒(Jahn-Teller)效应[14]. 这个效应在处理半导体纳米晶的光学性质时存在两类限制. 一类是弱限制，即纳米晶的粒度半径大于体激子的玻尔半径($R>R_\text{ex}$)，另一类是强限制，即 $R<R_\text{ex}$. 在强限制情形，所有的激子态包括基态由于能带的杂化是简并的. 在绝热近似模型下[15,16]，理论上处理纳米晶中的多声子散射问题大体上是在偶极近似的框架内完成的[17,18]. 这一处理中即使考虑了纳米晶中的能带杂化，计算粒度从 1 nm 到 5 nm 的纳米晶得到的 Huang-Rhys 系数仍偏低，和实验结果不吻合. 纳米晶多声子增强的另一个理论是在强能带杂化和弱能带杂化两类不同情况下提出了绝热声子有助光跃迁和非绝热声子有助光跃迁模型：声子和简并态激子的互作用导致纳米晶的内部非绝热性的杨-特勒效应；激子

能级被能量上可以与光学声子能量相比拟的能量分开，则产生“外非绝热性”，称为膺杨-特勒效应[19]. 对于强能带杂化情形,基本的散射是借助内部的电子-空穴态产生的 s 声子和 p 声子参与这个过程；对于弱能带杂化情形，当单声子拉曼峰强烈地受到电子和带有表面缺陷例如俘获电荷的空穴的相互作用影响时，p 声子则最具活性. 纳米晶的界面的结构缺陷能对声子有助的跃迁概率产生大的影响[20]. 这些局域在纳米晶中界面的缺陷，例如俘获电荷能够增加非绝热跃迁对散射概率的贡献[13].

2.8.1　纳米晶中的光学声子

球形量子点纳米晶的光学振动是建立在多模介电模型基础上的[21,22]. 假定研究的系统是由半径为 R 的半导体纳米晶埋在极性介质中构成的, 当纳米晶粒子的半径大大于晶格常量($R>>a$)时，极性光学声子可以由连续统方法通过如下的重整化相对粒子位移矢量予以描述

$$w_k(\boldsymbol{r})=\frac{e_k^*\boldsymbol{u}_k(\boldsymbol{r})}{V_{0k}\omega_{k,\mathrm{TO}}\sqrt{\varepsilon_0[\varepsilon_k(0)-\varepsilon_k(\infty)]}} \tag{2.8.1}$$

其中 $k=1$ 相应于纳米晶，$k=2$ 相应于纳米晶所埋的介质，$\boldsymbol{u}_k(\mathbf{r})$第 k 个介质的相对离子位移，e_k*是离子的有效电荷，$\omega_{k,\ \mathrm{TO}}$ 是布里渊区中心的横向光学声子，V_{0k} 是原胞体积，ε_0 是真空介电常量，$\varepsilon_k(\infty)$和$\varepsilon_k(0)$分别是高频介电常量和静态介电常量. 非极性光学声子的动力学是由玻恩-黄昆理论结合麦克斯韦方程决定的[23]. $w_k(\boldsymbol{r})$满足如下的广义运动方程[21]

$$(\omega_{k,\mathrm{TO}}^2-\omega^2)w_k(\boldsymbol{r},\omega)=\omega_{k,\mathrm{TO}}\sqrt{\varepsilon_0[\varepsilon_k(0)-\varepsilon_k(\infty)]}E_k(\boldsymbol{r},\omega)+$$

$$\int_{V_k}\boldsymbol{T}_k(\boldsymbol{r}-x)w_k(x,\omega)dx \tag{2.8.2}$$

上式右边第一项是由离子位移矢量 $w_k(\boldsymbol{r})$感应的宏观电场 $\boldsymbol{E}_k(\boldsymbol{r},\omega)$表示的长程力项，右边第二项是含有空间色散张量 $\boldsymbol{T}_k(\boldsymbol{r})$的短程力色散项，短程力的作用距离估计在几个晶格常量范围. 解方程(2.8.2)得到纳米晶和介质的极性光学声子动力学. 空间色散张量 $\boldsymbol{T}_k(\boldsymbol{r})$的选取满足如下的考虑: 该方程对大块材料求解时，忽略体声子色散的各向异性，即体声子的频率只和波矢 q 有关，得到体 LO 和体 TO 的色散关系$\omega_{\mathrm{LO}}(\boldsymbol{q})$和$\omega_{\mathrm{TO}}(\boldsymbol{q})$. 对于纳米晶，在 $k=1$，$k=2$ 的边界，力学边界条件为[21,24]

$$w_k^{\perp}=0 \tag{2.8.3}$$

式(2.8.3)引起 LO 声子和界面模的双重杂化. 对于平面型的多层结构,根据式(2.8.3)

的边界条件得到的声子谱[24]和实验测量的拉曼光谱结果非常吻合[25].

由于量子点的球对称性,声子模的本征矢量 $g_{lm}^{J}(r,\omega)$ 能够表示为满足方程(2.8.3)边界条件的正交矢量的叠加

$$g_{lm}^{J}(\boldsymbol{r},\omega)=\sum_{s}U_{l,s}^{J}f_{lms}^{J}(\boldsymbol{r}) \tag{2.8.4}$$

式中 l 是角动量, m 是 z 方向的投影, 上标 J 为 LO 和 TO 声子支, s 是径向量子数.

这个正交矢量基能细分为三个子集: ①具有确定 l,m 和 s 的 LO 声子, ② “电场”型的 TO 声子和③ “磁场”型的 TO 声子, 它们分别具有如下的表式

$$\boldsymbol{f}_{lms}^{\mathrm{LO}}(\boldsymbol{r})=\frac{\sqrt{2/R}}{j_l(b_{l,s})\sqrt{b_{l,s}^2-l(l+1)}}\left\{\frac{b_{l,s}}{R}j_l'\left(\frac{b_{l,s}r}{R}\right)\mathbf{Y}_{lm}^{(-1)}(\boldsymbol{n})\right.$$

$$\left.+\frac{\sqrt{l(l+1)}}{r}j_l\left(\frac{b_{l,s}r}{R}\right)\mathbf{Y}_{lm}^{(1)}(\boldsymbol{n})\right\} \tag{2.8.5}$$

其中位矢的单位矢量 $\boldsymbol{n}=\boldsymbol{r}/r$, $j_l(x)$是球贝塞尔函数, $b_{l,s}$ 是 $j_l(x)$导数 $j_l'(x)$的第 s 个零值, $\mathbf{Y}_{lm}{}^{(\lambda)}(\boldsymbol{n})$ ($\lambda=0$, ±1)是确定对称性的球矢量.

$$\boldsymbol{f}_{lms}^{\mathrm{TO},E}(\boldsymbol{r})=\frac{\sqrt{2/R}}{a_{l,s}j_{l+1}(a_{l,s})}\left\{\frac{\sqrt{l(l+1)}}{r}j_l\left(\frac{a_{l,s}r}{R}\right)\mathbf{Y}_{lm}^{(-1)}(\boldsymbol{n})\right.$$

$$\left.+\frac{a_{l,s}}{R}\left[j_l'\left(\frac{a_{l,s}r}{R}\right)+\frac{R}{a_{l,s}r}j_l\left(\frac{a_{l,s}r}{R}\right)\right]\mathbf{Y}_{lm}^{(1)}(\boldsymbol{n})\right\} \tag{2.8.6}$$

$$\boldsymbol{f}_{lms}^{\mathrm{TO},M}(\boldsymbol{r})=\frac{\sqrt{2}}{R^{3/2}j_{l+1}(a_{l,s})}j_l\left(\frac{a_{l,s}r}{R}\right)\mathbf{Y}_{lm}^{(0)}(\boldsymbol{n}) \tag{2.8.7}$$

式(2.8.5)~(2.8.7)表示的三类正交矢量函数的维度由如下的不等式决定: 对于 LO 模和 TO 模分别有

$$b_{l,s}\leqslant \pi R/a_0 \tag{2.8.8}$$

$$a_{l,s}\leqslant \pi R/a_0 \tag{2.8.9}$$

不等式(2.8.8)和(2.8.9)说明, 光学声子的波长不能小于两倍的晶格常量.

借助声子模本征矢量方程(2.8.4), 由静态边界条件下的方程(2.8.2)和麦克斯韦方程的联合解, 得到色散方程

$$\frac{l+1}{\varepsilon_1(l,\omega)}+\frac{l}{\varepsilon_2(\omega)}=0 \tag{2.8.10}$$

式中$\varepsilon_2(\omega)$是介质的介电函数，量子点的介电函数$\varepsilon_1(l，\omega)$则由下式决定

$$\frac{1}{\varepsilon_1(l,\omega)}\equiv\frac{1}{\varepsilon_1(\infty)}\left(1-\sum_s \chi_{l,s}\frac{\omega_{1,\mathrm{LO}}^2(0)-\omega_{1,\mathrm{TO}}^2(0)}{\omega_{1,\mathrm{LO}}^2(Q_{l,s})-\omega^2}\right) \tag{2.8.11}$$

其中$\varepsilon(\infty)$是高频介电常量，$Q_{l,s}=b_{l,s}/R$，系数$\chi_{l,s}$具有如下关系：

$$\chi_{l,s}=\frac{2l}{b_{l,s}^2-l(l+1)} \tag{2.8.12}$$

系数$\chi_{l,s}$具有这样的性质：它对所有的径向量子数 s(从 1 到∞)求和等于 1，即

$$\sum_{s=1}^{\infty}\chi_{l,s}=1$$

假如将色散方程(2.8.10)在形式上模拟参考文献[11]中介电连续模型有关的方程[26]，则介电函数$\varepsilon_1(l，\omega)$成了量子点的有效介电函数. 设方程(2.8.11)中$\omega_{1,\mathrm{LO}}(Q_{l,s})=\omega_{1,\mathrm{LO}}(0)$，介电函数$\varepsilon_1(l，\omega)$则成了体介电函数$\varepsilon_1(\omega)$，色散方程(2.8.10)则变成了连续介电模型的色散方程[11]. 实际上后一个方程给出了界面声子角频率$\omega_{1,i}(l)[j=1，2;\ \omega_{j,\mathrm{TO}}(0)<\omega_{j,I}(l)<\omega_{1,\mathrm{LO}}(0)]$.

声子的基矢用$g_{lm\eta}^J(\boldsymbol{r})$表示，其中$\eta$是一定的角动量 l 下表示方程(2.8.10)根$\omega_{l,\eta}$的标记.一般来说LO声子不能分成体声子和界面声子,而是这两种声子的混合. 方程(2.8.4)中系数为

$$U_{l,s}^{\mathrm{LO}}(\omega_{l,\eta})=\frac{C_l(\omega_{l,\eta})}{\sqrt{b_{l,s}^2-l(l+1)[\omega_{1,\mathrm{LO}}^2(Q_{l,s}-\omega_{l,\eta}^2]}} \tag{2.8.13}$$

方程(2.8.4)的变换是幺正变换[21]，归一化的系数为

$$C_l(\omega_{l,\eta})=\left[\sum_s\frac{1}{[b_{l,s}^2-l(l+1)][\omega_{1,\mathrm{LO}}^2(Q_{l,s})-\omega_{l,\eta}^2]^2}\right]^{-1/2} \tag{2.8.14}$$

最后声子和电子-声子相互作用哈密顿量为

$$\hat{H}_{\mathrm{L}}=\sum_{\nu}\hbar\omega_{\nu}(\hat{a}_{\nu}^{+}\hat{a}_{\nu}+\frac{1}{2}) \tag{2.8.15}$$

$$\hat{H}_{\text{e-L}} = \sum_{\nu}(\hat{\gamma}_{\nu}\hat{a}_{\nu} + \hat{\gamma}_{\nu}^{+}\hat{a}_{\nu}^{+}) \tag{2.8.16}$$

方程中的下标$\nu = (l, m, \eta)$是得到的 LO 声子的指数. 电子-声子相互作用的振幅由么正变换系数表示得到

$$\gamma_{lm\eta}(\boldsymbol{r}) = \frac{2\hbar\omega_{1,\text{LO}}}{\sqrt{R}}\left(\frac{\hbar}{m\omega_{1,\text{LO}}}\right)^{1/2}(\sqrt{2}\pi\alpha_1)^{1/2}\text{Y}_{lm}(\boldsymbol{n})$$

$$\times\sum_{s}\frac{U_{l,s}(\omega_{l,\eta})}{\sqrt{b_{l,s}^2 - l(l+1)}}\left[\frac{j_l(b_{l,s}r/R)}{j_l(b_{l,s})} - \frac{(l+1)\varepsilon_2(\omega_{l,\eta})}{l\varepsilon_1 + (l+1)\varepsilon_2(\omega_{l,\eta})}\left(\frac{r}{R}\right)^l\right] \tag{2.8.17}$$

式中α_1 是纳米晶的弗留里希电子-声子耦合常数. 激子-声子相互作用哈密顿量的形式和式(2.8.16)相类似，只要将式(2.10.16)中的$\hat{\gamma}_{\nu}$用下列的激子-声子相互作用振幅替代就可以

$$\beta_{\nu}(\boldsymbol{r}_{\text{e}}, \boldsymbol{r}_{\text{h}}) \equiv \hat{\gamma}_{\nu}(\boldsymbol{r}_{\text{e}}) - \hat{\gamma}_{\nu}(\boldsymbol{r}_{\text{h}}) \tag{2.8.18}$$

值得指出 CdSe，PbS 情形，体 LO 声子的色散很强[27~29]，由色散方程(2.8.10)得到的 LO 声子模是体振动和界面振动的混杂型.

2.8.2 纳米晶多声子拉曼散射理论

在长波长框架内电子和电磁场的相互作用可由以下的算子描述

$$\hat{V}(t) = \hat{V}_{\text{i}}\text{e}^{-\text{i}\omega_{\text{i}}t} + \hat{V}_{\text{s}}^{+}\text{e}^{\text{i}\omega_{\text{s}}t} \tag{2.8.19}$$

式中相互作用振幅$\hat{V}_{\text{i}}$和$\hat{V}_{\text{s}}$分别相应于频率为ω_{i}的入射光子的吸收和频率为ω_{s}的散射光子的发射，它们分别正比于电偶极矩算子$\hat{\boldsymbol{d}}$在入射波、散射波的偏振矢量$\boldsymbol{e}_{\text{i}}$、$\boldsymbol{e}_{\text{s}}$上的投影$\hat{\boldsymbol{d}}^{\text{i}} = \boldsymbol{e}_{\text{i}}\cdot\hat{\boldsymbol{d}}$和$\hat{\boldsymbol{d}}^{\text{s}} = \boldsymbol{e}_{\text{s}}\cdot\hat{\boldsymbol{d}}$

根据二级微扰理论，初态$|\text{i}\rangle$和终态$|\text{f}\rangle$之间的跃迁概率为($\delta\to+0$)

$$P_{\text{if}} = \frac{2\pi}{\hbar^4}\left|\sum_{\text{m}}\frac{\langle\text{f}|\hat{V}_{\text{s}}^{+}|\text{m}\rangle\langle\text{m}|\hat{V}_{\text{i}}^{+}|\text{i}\rangle}{\omega_{\text{mi}} - \Omega_{\text{i}} + \text{i}\delta}\right|^2 \times\delta(\omega_{\text{fi}} - \Omega_{\text{i}} + \Omega_{\text{s}}) \tag{2.8.20}$$

其中 m 是中间态，ω_{mi}是初态和中间态之间的跃迁频率，ω_{fi}是终态和初态之间的跃迁频率. 对于半导体纳米晶中声子有助的拉曼散射，$|\text{i}\rangle$，$|\text{m}\rangle$和$|\text{f}\rangle$是激子-声子系统的量子态，初态和终态不包含电荷载流子电子或者空穴，因此这些态可由自由声子的波函数和激子真空波函数的直乘描述. 中间态$|\text{m}\rangle$是下列哈密顿量的本征态

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ex}} + \hat{H}_{\text{ph}} + \hat{H}_{\text{ex-ph}} \tag{2.8.21}$$

这里 $\hat{H}_{\text{ex}}$, $\hat{H}_{\text{ph}}$ 和 $\hat{H}_{\text{ex-ph}}$ 分别是激子哈密顿量,声子哈密顿量和激子-声子相互作用哈密顿量.

入射光和散射光在一定的偏振态下, 散射概率能够通过方程(2.8.20)对初态进行平均然后对终态求和得到. 由于声子哈密顿量 $\hat{H}_{\text{ph}}$ 是声子产生和湮没算符的二次函数，激子-声子相互作用哈密顿量 $\hat{H}_{\text{ex-ph}}$ 是声子产生和湮没算符的线性函数，可以对方程(2.8.20)进行平衡声子系综的解析平均. 通过时间序算符对激子态平均获得拉曼谱的谱形

$$\begin{aligned} P(\omega_{\text{i}},\boldsymbol{e}_{\text{i}},\omega_{\text{s}},\boldsymbol{e}_{\text{s}}) = \int_{-\infty}^{\infty} & \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\omega_{\text{s}}-\omega_{\text{i}})t}\mathrm{d}t\int_0^{\infty}\mathrm{d}\tau\int_0^{\infty}\mathrm{d}\sigma \\ & \times\exp[-\delta(\tau+\sigma)-\mathrm{i}\omega_{\text{i}}(\tau-\sigma)] \\ & \times\sum_{\mu_1\mu}\sum_{\mu_1'\mu_2'}(d_{\mu_1'}^{\text{i}}\,d_{\mu_2}^{\text{s}})\cdot d_{\mu_1}^{\text{i}}d_{\mu_2'}^{\text{s}} \\ & \times\exp[\mathrm{i}(\tilde{\omega}_{\mu_1}\tau-\tilde{\omega}_{\mu_1'}\sigma)]\langle\mu_1'\;|\langle\mu_2\,|\,T_{s'}T_s^- \\ & \times\exp\{\varPhi[\hat{\beta},\hat{\beta}']\}\,|\,\mu_1\rangle\,|\,\mu_2'\;\rangle \end{aligned} \tag{2.8.22}$$

式中 $\tilde{\omega}_\mu$ 是频率, $d_\mu^{\text{i}} \equiv \langle\mu\,|\,\hat{d}^{\text{i}}\,|\,0\rangle$ 和 $d_\mu^{\text{s}} \equiv \langle\mu\,|\,\hat{d}^{\text{s}}\,|\,0\rangle$ 是在入射和散射情形,哈密顿量 $\hat{H}_{\text{ex}}$ 从激子真空态跃迁到本征态$|\mu\rangle$ 的偶极矩阵元. 声子子系统的相位为

$$\begin{aligned} \varPhi[\hat{\beta},\hat{\beta}'] = \frac{1}{\hbar^2}\sum_\nu\bigg\{ & \int_0^\tau\mathrm{d}s\int_0^s\mathrm{d}s'\times T_{\omega_\nu}^*(t+s-s')\hat{\beta}_\nu'(s')\hat{\beta}_\nu^+(t+s) \\ & -\int_0^\tau\mathrm{d}s\int_0^s\mathrm{d}s'T_{\omega_\nu}(s-s')\hat{\beta}_\nu(s)\hat{\beta}_\nu^+(s') \\ & -\int_0^\sigma\mathrm{d}s\int_0^s\mathrm{d}s'T_{\omega_\nu}^*(s-s')\hat{\beta}_\nu'(s')\hat{\beta}_\nu^{+\prime}(s)\bigg\} \end{aligned} \tag{2.8.23}$$

方程(2.8.22)和(2.8.23) 中有撇号和没有撇号的激子-声子振幅分别按时间顺序和反时间顺序的算符作用在有撇号和没有撇号的激子态上. 描述声子发射和吸收过程的声子格林函数有

$$T_\omega(t) = \frac{\cosh\{\omega[\mathrm{i}t-\hbar/(2k_{\text{B}}T)]\}}{\sinh\{\hbar\omega/(2k_{\text{B}}T)\}} \tag{2.8.24}$$

纳米晶 CdSe，$CdSe_xS_{1-x}$，PbS 中的电子-声子耦合较弱，相应于组合频率 $\sum_{j=1}^{K}\omega_{\nu_j}$ 的 K 声子散射强度只要分析电子-声子耦合常数中主要的第 K 级[30]. 在“主要项方法”框架内，散射强度可以通过散射振幅的平方模表示

$$F_K^{(\pm)}(\nu_1,\cdots,\nu_K)=\sum_{\mu_0\cdots\mu_K}\frac{d^i_{\mu_0}(d^s_{\mu_K})^*}{\tilde{\omega}_{\mu_0}-\omega_I+\mathrm{i}\tilde{\Gamma}_{\mu_0}}$$

$$\times\prod_{j=1}^{K}\frac{\langle\mu_j\,|\,\hat{\beta}_{\nu_j}\,|\,\mu_{j-1}\rangle}{\tilde{\omega}_{\mu_j}-\omega_i\pm\sum_{K=1}^{j}(\omega_{\nu_K}\pm\mathrm{i}\Gamma_{\nu_K})+\mathrm{i}\tilde{\Gamma}_{\mu_j}} \tag{2.8.25}$$

这里 $\tilde{\Gamma}_\mu$ 和 Γ_ν 分别是激子在$|\mu\rangle$态的寿命的倒数和声子模 ν 的寿命的倒数.

在强限制情形下(纳米晶的半径 $R<R_{ex}$)，可以将电子-空穴库仑相互作用处理成一个微扰，激子的概念类同于电子-空穴对. 如果在单能带模型下考虑式(2.8.25)电子-空穴对的态，电子-空穴基态波函数的电子-声子互作用的振幅对角矩阵元等于零，从而抑制了单声子拉曼散射. 然而在下列机制下，单声子拉曼散射不受影响: ①库仑电子-空穴相互作用[31]; ②能带杂化[32]; ③界面缺陷对激子波函数的影响[20]; ④虚声子参与的非绝热跃迁. 最后一个机制只是在“主要项方法”框架外成立. 当单声子跃迁主要是由电子或空穴受缺陷势的散射决定时，上述机制中两个特殊情况需注意，一是强能带杂化，如 CdSe 纳米晶在玻璃中，另一个是弱能带杂化，如 PbS 在聚乙烯醇中. 强限制条件下库仑作用对电子-空穴态和拉曼谱只产生小的影响.

2.8.3　CdSe，PbS 纳米晶多声子拉曼光谱

对于 CdSe 量子点纳米晶，采用球形模型下的哈密顿量[33]加上描述电子-空穴交换相互作用项[34]，则可以分析激子态. 激子的哈密顿量有

$$\hat{H}_{ex}=\frac{1}{2m_e}\hat{\boldsymbol{p}}_e^2+\frac{\gamma_1}{2m_0}\hat{\boldsymbol{p}}_h^2-\frac{\gamma_2}{9m_0}(\hat{\boldsymbol{p}}^{(2)}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}^{(2)})+V_C(\boldsymbol{r}_e,\boldsymbol{r}_h)$$

$$-\frac{2}{3}\varepsilon_e a_0^3\delta(\boldsymbol{r}_e-\boldsymbol{r}_h)(\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\hat{\boldsymbol{J}}) \tag{2.8.26}$$

式中 $\hat{\boldsymbol{p}}_e,\boldsymbol{r}_e$ 是电子的动量和坐标，$\hat{\boldsymbol{p}}_h,\boldsymbol{r}_h$ 是空穴的动量和坐标; γ_1 和 γ_2 是路定格(Luttinger)参量; m_0 和 m_e 是裸电子质量和电子带质量; $\hat{\boldsymbol{p}}^{(2)},\hat{\boldsymbol{J}}^{(2)}$ 是分别是空穴的动量和自旋 3/2 角动量的不可约表示二阶张量. $V_C(\boldsymbol{r}_e,\boldsymbol{r}_h)$是球形纳米晶电子和空穴的

库仑吸引势[21]. 式(2.8.26)的最后一项正比于电子自旋算符$\hat{\boldsymbol{\sigma}}$和空穴自旋算符$\hat{\boldsymbol{J}}$的标量乘积,强度常数$\varepsilon_{\mathrm{e}}$表征电子-空穴交换相互作用,在 CdSe 中$\varepsilon_{\mathrm{e}} = 320$ meV[34]. 当决定激子态时，电子和空穴之间的库仑和交换相互作用可以处理为微扰. 零级微扰下，激子态$|\mu\rangle$可由一定的电子-自旋投影σ和空穴 F 在 z 方向投影的总角动量 M 表征.

$$|\mu\rangle \equiv |1S,\sigma;K,M\rangle = \varPsi_{1s}^{\mathrm{e}}(\sigma)\varPhi_K^{\mathrm{h}}(M) \tag{2.8.27}$$

其中 $K = n\mathrm{S}_{3/2}, n\mathrm{P}_{1/2}, n\mathrm{P}_{3/2}, n\mathrm{P}_{5/2}$ 等. 指数 n 代表空穴波函数径向分量的解[32]. 和 CdSe 相反，PbS 量子点纳米晶导带和价带是非简并的[35]，因而能带的杂化对激子-声子互作用矩阵元的影响很小. 由于 PbS 量子点中能带的杂化产生的激子-声子耦合,采用四带波络函数公式[13]比 CdSe 量子点(在所有的半径下)获得的数值小两个数量级. 说明边界结构缺陷对单声子的光跃迁至关重要. 上述信息使我们有理由通过单能带模型研究 PbS 量子点的电子-空穴态，通过一个球谐函数 $\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi)$展开势来模拟界面缺陷的影响

$$U_{lm}(\boldsymbol{r}) = \sum_{l=1}^{\infty}\sum_{m=-1}^{l} U_{lm}\left(\frac{r}{R}\right)^{l} \mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi) \tag{2.8.28}$$

这个由界面缺陷产生的势 $U_{lm}(\boldsymbol{r})$满足拉普拉斯方程. 方程(2.8.28)实际上描述了俘获电荷诱发的静电势. 而俘获电荷在静态拉曼光谱的测量过程中能够在纳米晶中出现[13]. 方程(2.8.25)描述的激子量子态$|\mu_j\rangle$可以在 $U_{lm}(\boldsymbol{r})$势的一级微扰近似下计算，然后将计算的散射强度对无规振幅 U_{lm} 进行高斯分布平均，以 U_0 作为拟合参量.

拉曼光谱测量中, 选取入射激光的频率和激子基态能量共振, 这样在计算方程(2.8.25)的散射振幅时只要考虑几个最低的能级. 在声子有助的拉曼散射中，有两类选择定则: 一类是从偶极矩阵元 d_{μ}^{I} 和 $d_{\mu'}^{\mathrm{S}}$ 的对称性得到的，对于平行偏振($\boldsymbol{e}^{\mathrm{I}}//\boldsymbol{e}^{\mathrm{S}}$)，在散射过程中激子角动量的投影保持 $M = M'$，即$\Delta M = M-M' = 0$; 对于交叉偏振($\boldsymbol{e}^{\mathrm{I}}\perp\boldsymbol{e}^{\mathrm{S}}$), 则 $M = M'\pm1$, 即$\Delta M = M-M' = \pm1$. 参与单声子散射过程的声子有: 平行偏振的 $M = 0$ 的声子, 交叉偏振的 $M = \pm1$ 的声子. 第二类选择定则是由激子-声子相互作用振幅$\left\langle \mu_j \,|\, \hat{\beta}_{\nu_j} \,|\, \mu_{j-1} \right\rangle$矩阵元的对称性质决定的. 球形纳米晶的单声子选择定则的分析可参阅文献[36]，那里假定能带结构是非简并的抛物线形，得到了在偶极散射过程中只有 s 声子($l = 0$)是拉曼活性的结论. 然而对于价带简并的纳米晶，由于能带杂化，只有 s 声子($l = 0$)是拉曼活性这一结论不成立，s 声子和 d 声子($l = 2$)在单声子拉曼散射中均是活性的.

值得指出，方程(2.8.25)描述的多声子散射，当 $K \geqslant 2$ 每个激子-声子相互作

用矩阵元至少包含一个中间量子态，它们或者是光学活性的或者是非光学活性的. 方程(2.8.25)散射振幅的求和是对所有的中间态进行的，具有任意角动量的声子均能参与超过一个声子有助的多声子跃迁过程. 值得注意，绝热近似模型只允许 s 声子参与多声子的散射过程[11]. 另外，当纳米晶具有反对称结构时，p 声子有助的单声子拉曼散射是禁止的. 但是如方程(2.8.28)所示，由于缺陷引起的势包含偶对称性项和奇对称性项，破坏和降低了对称性. 反对称性的下降，p 声子和其他奇对称性的声子在单声子拉曼散射中成为拉曼活性的声子.

图 2-8-1 给出了平均粒度为 2 nm 的 CdSe 纳米晶的多声子拉曼光谱，虚线是理论计算的结果，实线取自文献[11]与理论结果进行比较的实验结果. 计算中所取的参量如下：量子点的静态介电函数$\varepsilon_1(0) = 9.56$，高频介电函数$\varepsilon_1(\infty) = 6.23$[37]；介质的介电函数$\varepsilon_2 = 2.25$[11]；电子有效质量 $m_e = 0.11m_0$，能隙 $E_g = 1.9$ eV[38]；电子-声子相互作用振幅$\gamma_1 = 2.04$，$\gamma_2 = 0.58$[39]. 图中的细虚线是发光背景. 根据前面的讨论，球形 CdSe 量子点纳米晶的 s 声子和 d 声子在单声子谱中是拉曼活性的. 在交叉偏振下，s 声子有助的跃迁是禁止的, 因此单声子谱只是由 d 声子 ($M = \pm1$) 决定. 对 CdSe 纳米晶的跃迁概率起主导贡献的是重空穴和轻空穴能带的杂化效应，界面缺陷只起小的作用. 当 $K \geqslant 2$，多声子散射过程中根据选择定则，其他声子尤其 p 声子和 f 声子允许参与该散射过程. 其中以 p 声子通过激发态(1S，$1P_{3/2}$)和(1S，$1P_{5/2}$)有助的跃迁对 CdSe 量子点(半径 R=1~4 nm)的多声子散射概率贡献为主. 图 2-8-1 的计算和实验结果十分吻合.

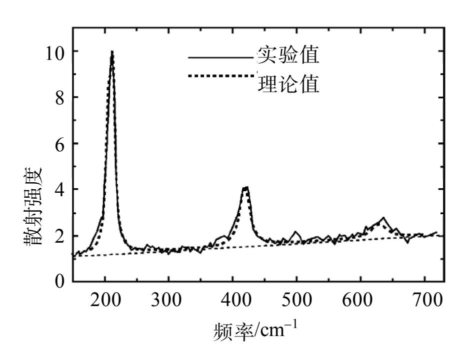


图 2-8-1　CdSe 纳米晶的多声子拉曼谱 (平均粒度半径⟨R⟩=2 nm)：计算的曲线由虚线表示，实验测量的结果由实线表示[11]，细虚线是发光背景[19].

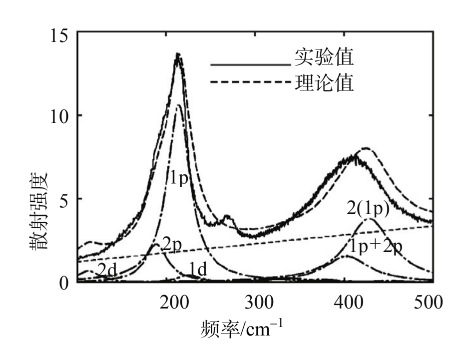


图 2-8-2　PbS 纳米晶的多声子拉曼谱 (平均粒度半径⟨R⟩=1.5 nm)：计算的曲线由虚线表示，实验结果由实线表示[13]，细虚线是发光背景[19].

图 2-8-2 给出了平均粒度为 1.5 nm 的 PbS 纳米晶的多声子拉曼光谱，虚线是计算的结果，实线是取自文献[13]与理论进行比较的实验结果. 计算中所取的参量如下：量子点的静态介电函数$\varepsilon_1(0) = 190$，和高频介电函数$\varepsilon_1(\infty) = 18.5$[40]；能

隙 $E_g = 0.307$ eV[41]. 1.5 nm 半径下 PbS 量子点的激子能量为，$E_{ex}(1s，1s) \approx 2.06$ eV，$E_{ex}(1p，1p) \approx 3.14$ eV，$E_{ex}(1d，1d) \approx 4.18$ eV [42]. 由于 PbS 的导带和价带呈镜像对称，估计的电子和空穴的最低态之间的跃迁能为: $E_{e(h)}(1p)-E_{e(h)}(1s) \approx [E_{ex}(1p,1p)-E_{ex}(1s，1s)]/2 \approx 0.54$ eV; $E_{e(h)}(1d)-E_{e(h)}(1s) \approx [E_{ex}(1d，1d)-E_{ex}(1s，1s)]/2 \approx 1.06$ eV. PbS 量子点由于绝热和非绝热跃迁的基波散射强度是由俘获电荷决定的，正比于 U_0^2. 谐波峰主要是通过激子的最低激发态的非绝热跃迁的结果. 对 PbS 量子点的基波和谐波的主要贡献来自 1p 和 2p 声子参与的激子-声子相互作用. 而在 CdSe 量子点情形，基波散射中 s 声子和 d 声子是拉曼活性的. PbS 量子点的声子频率对于不同的模具有不同的值，也即 $\omega_{1s} = 235\ cm^{-1}$，$\omega_{1p} = 217\ cm^{-1}$，$\omega_{2p} = 192\ cm^{-1}$，$\omega_{1d} = 235\ cm^{-1}$，$\omega_{2d} = 114\ cm^{-1}$. 图 2-8-2 的理论计算和实验结果吻合得很好.

参　考　文　献

[1] Rubinson K A，Rubinson J F. Contemporary Instrumental Analysis. Printice Hall Inc，2002

[2] Kozlov G V，Volkov A A，Lebedev S P. Sov Phys-JETP，1980，52: 722

[3] Renk K F，Deisenhofer J. Phys Rev Lett，1971，26: 764

[4] Burstein E，Lundquist S. Eisenmenger，Tunnelling Phenomena in Solids. New York: Plenum Press，1969

[5] Fielding J. Two-dimensional Scalar measurements for Turbulent Flame Characterization. Ph. D. Thesis，Yale University，New Haven，CT 2001

[6] Rowell R L，Aval G M，Barrett J J J. J Chem Phys，1971，54: 1960

[7] Bogaard M P，Buckingham A D，Pierens B K，White A H. J Chem Soc Faraday Trans I，1978，74: 3008

[8] Murphy W F. J Chem Phys，1977，67: 5877

[9] Bridge N J，Buckingham A D. Proc R Soc London，Ser A，1966，295: 334

[10] Fielding J，Frank J H，Kaiser S A，Smooke M D，Long M B. Proc of the Combustion Institute，2002，29: 2703

[11] Klein M C，Hache F，Ricard D，Flytzanis C. Phys Rev B，1990，42: 11 123

[12] Scamarcio G，Spagnolo V，Ventruti G，Lugara M，Righini G C. Phys Rev B，1996，53: 10 489

[13] Krauss T D，Wise F W. Phys Rev Lett，1997，79: 5102

[14] Jahn H A，Teller E. Proc R Soc London Ser A，1937，161: 220

[15] Huang K，Rhys A. Proc R Soc London Ser A，1950，204: 406

[16] Pekar S I Zh Eksp Teor Fiz，1950，20: 267

[17] Fomin V M，Pokatilov E P，Devreese J T，Klimin S N，Balaba S N，Gladilin V N. Proc of the 23rd Intern Conf on the Phys of Semicond，Scheffler M，Zimmermann R. Singapore: World Scientific，1996: 1461

[18] Fomin V M，Gladilin V N，Devreese J T，Pokatilov E P，Balaban S N，Klimin S N. Phys Rev B，1998，57: 2415

[19] Pokatilov E P，Klimin S N，Fomin V M，Devreese J T，Wise F W. Phys Rev B，2002，65: 075316

[20] Nirmal M，Murray C B，Norris D J，Bawendi M G. Z Phys D，1993，26: 361

[21] Klimin S N，Pokatilov E P，Fomin V M. Phys Status Solidi B，1995，190: 441

[22] Fomin V M，Klimin S N，Gladilin V N，Devreese J T. J Lumin，2000，87-89: 330

[23] Born M，Huang K. Dynamical Theory of Crystals Lattice. Oxford University Press，1954

[24] Constantinou N C，Ridley B K. Phys Rev B，1994，49: 17 065

[25] Haines M，Scamarcio G. Phonons in Semiconductor Nanostructures，Vol. 236 of NATO Advanced Studies Institute，Series E: Applied Sciences. Leburton J P，et al.，Holland: Kluwer Academic 1993: 93

[26] Englman R，Ruppin R. J Phys C，1968，1: 614

[27] Cardona M. Superlattices Microstruct，1989，5: 27

[28] Elcombe M M. Proc R Soc London Ser A，1967，300: 210
[29] Krauss T D，Wise F W，Tanner D B. Phys Rev Lett，1996，76: 1376
[30] Hayes W，Loudon R. Scattering of Light by Crystals. New York: J Wiley and Sons Inc.，1978
[31] Rodrıguez-Suarez R，Menendez-Proupin E，Trallero-Giner C，Cardona M. Phys Rev B，2000，62: 11 006
[32] Xia J B. Phys Rev B，1989，40: 8500
[33] Baldereschi A，Lipari O. Phys Rev B，1973，8: 2697
[34] Nirmal M，Norris D J，Kuno M，Bawendi M G，Efros Al L，Rosen M. Phys Rev Lett，1995，75: 3728
[35] Lin P J，Kleinman L. Phys Rev，1966，142: 478
[36] Chamberlain M P，Trallero-Giner C，Cardona M. Phys Rev B，1995，51: 1680
[37] Nomura S，Kobayashi T. Phys Rev B，1992，45: 1305
[38] Hellwege K H. Physics of II-VI and I-VII Compounds，Semimagnetic Semiconductors. Landolt-Bornstein，New Series，Group III，Vol. 17，Berlin: Springer，1982
[39] Norris D J，Bawendi M G. Phys Rev B，1996，53: 16338
[40] Kartheuser E，in Polarons in Ionic Crystals and Polar Semicond. Ed by Devreese J T.，Amsterdam: North-Holland, 1972: 728
[41] Mitchell D L，Palik E D，Zemel J N. Proc of the 7th Intern Conf on Phys of Semicond. Ed by Hulin M. Paris: Dunod，1964: 325
[42] Krauss T D，Wise F W. Phys Rev Lett，1997，79: 5102

第 3 章　分子对称性和光散射选择定则

本章我们先从点群的四种基本对称操作开始讨论不同对称操作之间的关系，介绍基本的对称点群及其对称操作的两类表示，即熊夫利表示和国际表示. 讨论了点群对称操作的矩阵表示，不同的基得到不同的矩阵表示：以 A_2B 分子为例，如果选取该分子中局部原子的三个坐标分量为基，得到的是 3×3 对称操作矩阵；如果选取该分子中所有三个原子的九个坐标分量为基，得到的则是 9×9 对称操作矩阵. 介绍了群对称类型的两种表示法，即贝特表示法和马利肯表示法，并以马利肯表示法为例讨论其一维，二维，三维，四维和五维不可约表示的符号及其含义. 同时以表列的方式给出了马利肯表示和贝特表示之间的对应关系，便于类比和查找. 讨论了群不可约表示的基本性质，群的特征标表的各列含义和相关变换的性质，可约表示分解成不可约表示，以及群的直积表示性质. 在上述群的基本特性和相关操作的基础上，介绍如何求解具有特定群对称的分子的简正振动模：查分子所属群的特征标表，相对于该特征标表所列对称操作求相应的不可约表示的特征标值，通过求不可约表示的系数公式求可约表示分解为不可约表示的各相应对称操作的待定系数，对照该群的特征标表，扣除所求得的简正坐标中属于平动和转动的部分，得到简正振动模. 我们从单电子原子跃迁出发结合群的直积讨论了拉曼光谱的选择定则，包括一级拉曼光谱、二级和高级拉曼光谱以及分子转动拉曼光谱的选择定则. 有关本章的评述论文和专著见参考文献[1]~[17].

3.1　点群和空间群

3.1.1　群的基本概念

1. 群的定义

相互关联着的一些元素的集合叫做群，构成群的这些元素可以是数，对称操作，矩阵等，在群中这些元素按照一定的运算规律进行着操作.

2. 有限群和无限群

构成群的元素是有限数目的群称有限群，构成群的元素是无限个数目的群则称为无限群.

3. 群阶和子群

有限群中元素的数目称为群阶，如果群中元素数目为 h，则称该群为 h 阶群. 假如在 h 阶群中存在比 h 阶小的群，它的阶数为 g ($g < h$)，则称此 g 阶群为 h 阶群的子群.

4. 群的类

群中全部互相共轭元素构成的集合称作群的类，或者可以简称作类，可以这样来理解群的类: 如果 A 和 Y 均是群的两个元素，乘积 $Y^{-1}AY$ 也是该群的某一元素，则可以写为

$$B = Y^{-1}AY, \qquad Y^{-1}Y = YY^{-1} = E \tag{3.1.1}$$

其中 Y^{-1} 是 Y 的逆元素. 我们称元素 A，B 为互相共轭的元素. 这里显然 A，B 两个操作是等价操作，也就是说操作 A 通过群中的一个操作 Y，变换成群中的另一个操作 B，由此可见群的类是直接对应于等价操作的集合.

3.1.2　点群的对称操作

理想晶体具有 32 个点群. 它们的对称操作有 4 类，即全同或恒等操作(E)，旋转操作(C_l^i)，反映操作(σ_{ij})以及反演操作(i). 全同或称恒等操作一般是以 E 或者 I 表示，考虑到(后面将介绍)群对称类型的马利肯表示的二维不可约表示是用 E 表示(这一符号在分子对称性中经常遇到)，而 I 则用于表示正十二面体高阶群，为了避免混淆，我们在整个章节以及附录 1 的点群特征标表中用正体“E”，不用斜体“E”表示全同或恒等操作.

1. 全同操作(恒等操作)E

$$\mathrm{E}(x,\ y,\ z) = (x,\ y,\ z) \tag{3.1.2}$$

2. 旋转操作 C_l^i (沿某一轴 i 的操作)

这里 i 可以是 x，y，z 轴，而 l 表示沿垂直于 i 轴的平面内转过的角度 $2\pi/l$.

(1) 直角坐标下旋转操作

$$C_2^z(x,\ y,\ z) = (-x,\ -y,\ z) \tag{3.1.3}$$

图 3-1-1 给出了直角坐标下的旋转操作. 垂直于旋转轴 z 的 x，y 坐标经该操作改变符号.

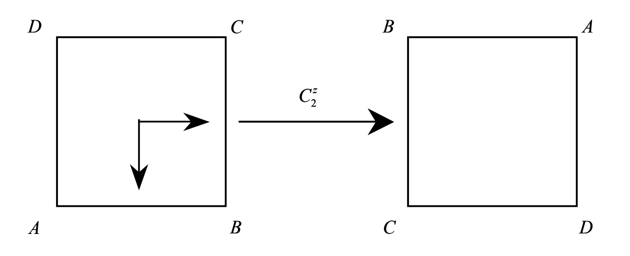


图 3-1-1　直角坐标下的旋转操作.

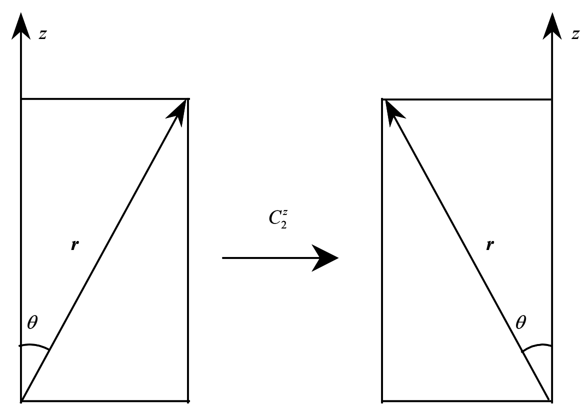


图 3-1-2　极坐标下的旋转操作.

(2) 极坐标下旋转操作

$$C_l^2(\boldsymbol{r},\ \theta,\ z)=(\boldsymbol{r},\ \theta+2\pi/l,\ z) \tag{3.1.4}$$

其中 $\boldsymbol{r}$ 为位矢，θ为极角. 经图 3-1-2 所示极坐标下的旋转操作，位矢 $\boldsymbol{r}$ 和极轴 z 的坐标没有发生变化，极角改变了 $2\pi/l$ 度.

3. 反映操作σ_{ij}

相应于 ij 平面的反映操作.

$$\sigma_{xy}(x,\ y,\ z)=(x,\ y,\ -z) \tag{3.1.5}$$

如图 3-1-3 所示，A 经σ_{xy}的反映操作变成 A'，相应有σ_{xz}和σ_{yz}反映操作，它们的坐标变换为

$$\sigma_{xz}(x,\ y,\ z)=(x,\ -y,\ z) \tag{3.1.6}$$

$$\sigma_{yz}(x,\ y,\ z)=(-x,\ y,\ z) \tag{3.1.7}$$

值得注意，符号σ_h表示反映面在水平方向且垂直于旋转轴，σ_v表示反映面在垂直方向且平行于旋转轴.

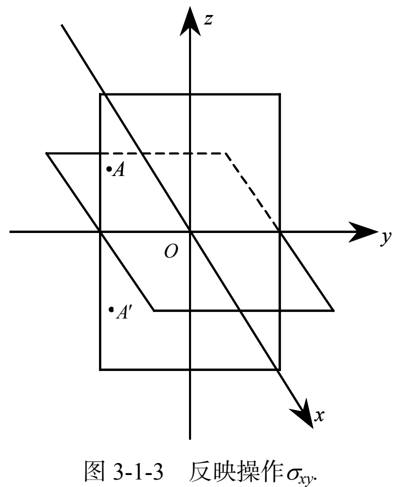


图 3-1-3　反映操作σ_{xy}.

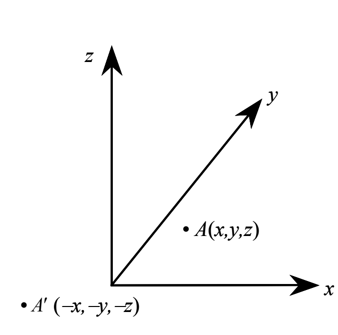


图 3-1-4　反演操作 i.

4. 反演操作 i

如图 3-1-4 所示，空间某一坐标点通过坐标原点进行反演操作后，它们的坐标关系为

$$i(x, y, z) = (-x, -y, -z) \tag{3.1.8}$$

3.1.3　对称操作之间的关系

1. 旋转操作与恒等操作之间的关系

$$C_2^z C_2^{-z} = \mathrm{E} \tag{3.1.9}$$

两次二度轴的旋转操作等同于一个恒等操作.

$$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, z) \rightarrow (x, y, z)$$

2. 旋转操作+反演操作→反映操作

$$C_2^z\, i = \sigma_{xy} \tag{3.1.10}$$

如图 3-1-5 所示，一次二度轴的旋转加上一次反演操作等同于一次反映操作:

$$(x, -y, z) \rightarrow (-x, y, z) \rightarrow (x, -y, -z)$$

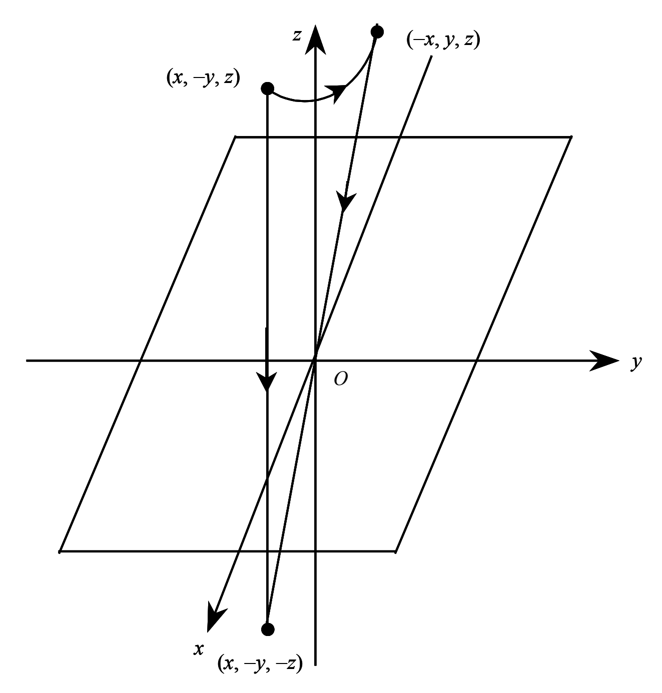


图 3-1-5　旋转加反演.

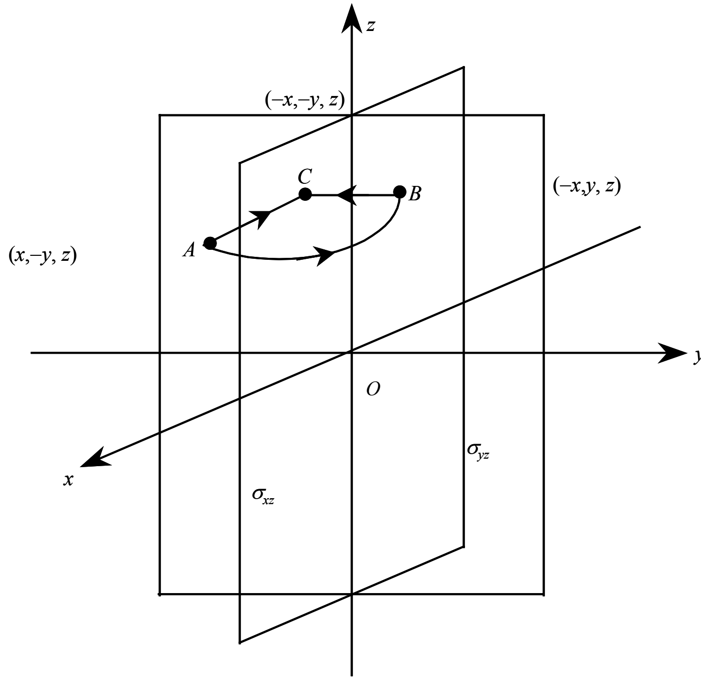


图 3-1-6　旋转加反映.

3. 旋转操作+反映操作→反映操作

$$C_2^z \sigma_{xz} = \sigma_{yz} \tag{3.1.11}$$

如图 3-1-6 所示，一次二度轴的旋转加上 x–z 平面的反映操作等同于一次 y–z 平面的反映操作: $A(x, -y, z) \rightarrow B(-x, y, z) \rightarrow C(-x, -y, z)$.

3.1.4 空间群

通过旋转、反演、反映操作使系统中原子、分子保持不变性，这种群我们称作点群. 对于有规则的晶格中的原子，其空间对称性由空间群来表征，除了上述操作以外还要进行平移操作. 了解空间群则获得晶体全部对称性信息. 有关这方面的详细知识属于晶体结构研究的范畴，在此只予以简要叙述.

230 种空间群分为两类，一类称点式空间群，另一类称非点式空间群. 点式空间群有 73 种，非点式空间群有 157 种. 前者是由 32 个点群和 14 个布拉维点阵组合形成的; 后者则经由非点式操作，螺旋轴和滑移面操作产生的.

空间群的国际符号表示由一个大写英文字母加上一个或者几个数字或小写英文字母构成的. 英文的大写字母为 P 表示初基; A，B，C 代表底心；I 代表体心；F 代表面心；R 代表菱形. 例如 $Pnma$ （熊夫利符号为 $D_{2\text{h}}^{16}$）中 P 代表初基，nma 代表垂直于三个互相正交的晶轴有 n 个滑移面，m 个镜面，a 个滑移面. 又如 $P2_1/b$，这是单斜第一种定向的结果，若以第二种定向则为 $P2_1/c$，表示有一个 c 滑移面垂直于 2_1 轴. 但是对于这两种定向，其熊夫利符号均为 $C_{2\text{h}}^5$. 有关空间群的详细信息可参考文献[1]和[2]，有关群论可参考文献[3]~[7].

3.2 点群的分类和所属点群分子

空间群中去掉平移操作，剩下的只考虑上述四种对称操作有关的点群. 这样并不失去研究其对称性实质. 下面讨论点群的分类和相关的对称操作，并列表给出所属点群的一些分子.

3.2.1 C_1，C_s 和 C_i 非轴向群

非轴向群 C_1 是一个只具有全同操作 E 的群，C_s 群的对称操作有全同操作 E 和反映面 σ_h，C_i 群的对称操作有全同操作 E 和反演操作 i. 属于 C_1 群的分子如 CBrClFI，属于 C_s 群的分子如甲醇，属于 C_i 群的分子如内消旋酒石酸.

3.2.2　C_n，C_{nh}，C_{nv} 群

1. C_n 群

只含有一个对称元素 C_n 真轴的分子，其全部对称操作 C_n，C_n^2，…，$C_n^n=\mathrm{E}$. 由这 n 个对称操作构成的群称为 C_n 群.

在 32 个点群中出现了 C_1，C_2，C_3，C_4，C_6(n 阶群)，其中 C_1 群归入了上述的非轴向群. 例如过氧化氢属于 C_2 群，三氯乙烷属于 C_3 群. 除了 32 个点群以外还存在非线性的 $C_5(5)$，$C_7(7)$，$C_8(8)$群. 在这一节的后面部分 I 群和 I_h 群相关的十二面体，二十面体涉及 C_5 对称操作. (注意: 凡紧跟群的括号中的数字表示对称操作的数目).

2. C_{nh} 群

该群不仅含有 C_n 轴，而且含有垂直于 C_n 轴的对称面σ_h. C_{nh} 是 $2n$ 阶群，有 $2n$ 个完全不重复的对称操作

$$C_n\sigma_h,\ C_n^2\sigma_h,\ \cdots,\ C_n^{n-1}\sigma_h$$

在 32 个点群中 C_{nh} 群有 $C_{2h}(4)$，$C_{3h}(6)$，$C_{4h}(8)$，$C_{6h}(12)$，属于 C_{2h} 群的分子如反式二氯乙烯，属于 C_{3h} 群的分子如 H_3BO_3，属于 C_{6h} 群的分子如 C_{36}. 32 个点群以外还有 $C_{5h}(10)$群.

3. C_{nv} 群

群中不仅含有 C_n 轴,还含有 n 个平行于此轴的对称面σ_v. C_{nv} 群为 $2n$ 阶群. 有 $2n$ 个完全不重复的对称操作

$$\left.\begin{array}{c} C_n,C_n^2,\cdots,C_n^n(=\mathrm{E}) \\ \sigma_v^{(1)},\sigma_v^{(2)},\cdots,\sigma_v^{(n)} \end{array}\right\}$$

n 为奇数时, n 个对称面为一类 $n\sigma_v$. 如图 3-2-1 所示, n=3, 三个 $\sigma_v^{(1)},\sigma_v^{(2)},\sigma_v^{(3)}$ 对称面构成一类.

n 为偶数时，n 个对称面分为两类：

$$\frac{n}{2}\sigma_v \text{ 和 } \frac{n}{2}\sigma_d$$

其中σ_d 是相邻σ_v 对称面的平分面. 如图 3-2-2 所示, n=4, 两个 $\sigma_v^{(1)},\sigma_v^{(2)}$ 和 $\sigma_d^{(1)},\sigma_d^{(2)}$ 各构成一类.

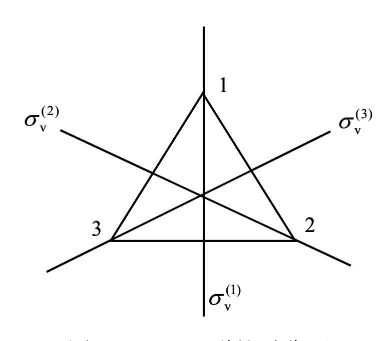


图 3-2-1 C_{3v} 群的对称面.

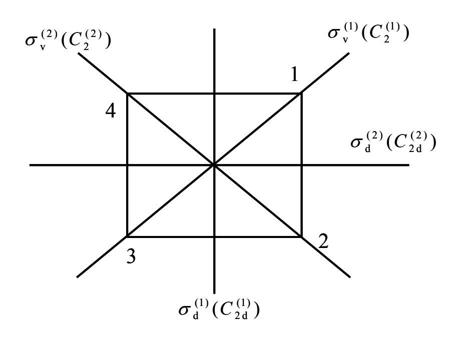


图 3-2-2 $C_{4v}(D_4)$群的对称面和对称轴.

32 个点群中 C_{nv} 群有 $C_{2v}(4)$，$C_{3v}(6)$，$C_{4v}(8)$，$C_{6v}(12)$. 例如 H_2O 具有 C_{2v} 对称群，PCl_3 和 SF_5Cl 分别属于 C_{3v} 群和 C_{4v} 群. 32 个点群以外还有 $C_{5v}(10)$，$C_{7v}(14)$，$C_{8v}(16)$群.

3.2.3 D_n，D_{nh}，D_{nd} 群

1．D_n 群

群中除了含有一个 C_n 轴外，还有 n 个垂直于此轴的二重轴 C_2. D_n 群是 $2n$ 阶群.

n 为奇数时，D_n 的 $2n$ 个对称操作为 E，$2C_n$，$2C_n^2$，⋯，nC_2'. 例如 $n=3$ 的 D_3 群具有 6 个对称操作: E，$2C_3$，$3C_2'$.

n 为偶数时，D_n 的 $2n$ 个对称操作为 E，$2C_n$，$2C_n^2$，⋯，$\frac{n}{2}C_2'$，$\frac{n}{2}C_{2d}'$.

例如 n=2，图 3-2-2 括弧中所示，$D_4(8)$具有 8 个对称操作: E，$2C_4$，C_2，$2C_2'$，$2C_{2d}'$.

$C_2^{(1)},C_2^{(2)},C_2^{(3)}$ 等价于 $3C_2'$ 操作，$C_{2d}^{(1)},C_{2d}^{(2)}$ 等价于 C_{2d}' 操作.

32 个点群中 D_n 群有 $D_2(4)$，$D_3(6)$，$D_4(8)$，$D_6(12)$，属于 D_2 群的如双乙二胺，属于 D_3 群的如非重叠非交叉式乙烷. 32 个点群以外还有 $D_5(10)$，$D_7(14)$，$D_8(16)$群，它们中分别具有 C_5，C_7 和 C_8 对称操作.

2. D_{nh} 群

群中除了包含 C_n 轴和 n 个垂直于此轴的二重轴 C_2 外，不含有垂直于 C_n 轴的对称面σ_h. D_{nh} 群为 $4n$ 阶群. 32 个点群中，D_{nh} 群有 $D_{2h}(8)$，$D_{3h}(12)$，$D_{4h}(16)$，$D_{6h}(24)$，32 个点群以外还有 $D_{5h}(20)$，$D_{7h}(28)$，$D_{8h}(32)$群. 例如乙烯属于 D_{2h} 群，SO_3、重叠式乙烷属于 D_{3h} 群，平面四边形分子$[Ni(CN)_4]^{2-}$属于 D_{4h} 群，重叠型二茂铁属于

D_{5h}群，正六角形分子苯(C_6H_6) 属于D_{6h}群.

如果n是奇数，D_{nh}群的$4n$个对称操作分类后为: E，$2C_n$，$2C_n^2$，…，$n\sigma_v$，nC_2'，σ_h，$2S_n$，$2S_n^3$，…. 比如D_{3h}的 12 个对称操作为: E，$2C_3$，$3\sigma_v$，$3C'$，S_h，$2S_3$. 其中$S_3 = C_3\sigma_h$

如果n是偶数，D_{nh}群的$4n$个对称操作分类后为: E，$2C_n$，$2C_n^2$，…，$\frac{n}{2}C_2'$，$\frac{n}{2}C_{2d}'$，$\frac{n}{2}\sigma_d$，σ_h，$2S_n$，$2S_n^2$，…. 比如D_{4h}的 16 个对称操作为: E，$2C_4$，C_2，$2C_2'$，$2C_{2d}'$，$2\sigma_v$，$2\sigma_d$，σ_h，$2S_4$，E. 其中$S_4 = C_4\sigma_h$，$i = S_2 = C_4^2\sigma_h$.

3. D_{nd}群

群中除了C_n轴和垂直于此轴的n个二重轴C_2以外，还含有n个对称面. 这n个对称面是平分相邻两个二重轴间夹角的垂直面. D_{nd}群是$4n$阶

D_{nd}的$4n$个对称操作: E，$2C_n$，$2C_n^2$，…，$n\sigma_d$，nC_2'，$2S_{2n}$，$2S_{2n}^3$，…

32 个点群中D_{nd}群有:$D_{2d}(8)$，$D_{3d}(12)$. 另外还存在$D_{4d}(16)$，$D_{5d}(20)$，$D_{6d}(24)$，$D_{7d}(28)$，$D_{8d}(32)$群. 具有D_{2d}，D_{3d}，D_{4d}，D_{5d}和D_{6d}群的分子分别有丙二烯，$TiCl_{62}$，二聚体$Mn_2(CO)_{10}$，交错式二茂铁和C_{72}等.

以D_{3d}为例，其对称操作为

$$E，2C_3，3\sigma_d，3C_2'，2S_6，S_6^3 = i$$

其中$S_6 = \sigma_d^{(1)}C_2^{(1)}$，$S_6^3 = \sigma_d^{(2)}C_2^{(2)}$.

3.2.4　$C_{\infty v}$和$D_{\infty h}$线性群

线性$C_{\infty v}$群的对称操作有 E，C_∞和$\infty\sigma_v$，异核双原子分子如 CO，NO 分子具有$C_{\infty v}$群对称性. $D_{\infty h}$群的对称操作有 E，C_∞，$\infty\sigma_v$，i，S_∞和$\infty C'_2$，同核双原子分子如H_2，O_2分子具有$D_{\infty h}$群对称性. 线性$C_{\infty v}$群和$D_{\infty h}$群的对称操作及其相互间的关系可参阅附录 1 列出的特征标表.

3.2.5　S_n群

只包含一个S_n非真轴的，称S_n群. 所谓真轴是在指分子中取一直线，所有原子绕此直线旋转某一角度得到一个等价构型，此直线称真轴. 相应的转动称作真转动. 所谓非真轴指当分子绕一直线转动，然后再相对垂直于此轴的平面反映，完成这两个操作后可以得到一个等价构型，此直线称非真轴.

在 32 个点群中，S_n群有$S_4(4)$，$S_6(6)$. 此外还有$S_8(8)$，$S_{10}(10)$，$S_{12}(12)$群，

1, 3, 5, 7 四甲基环辛四烯分子属于 S_4 群，S_8 群具有 S_8 对称操作，S_{10} 群中包含 C_5 和 S_{10} 对称操作. S_{12} 中包含 S_{12} 对称操作. 在高阶群 I_h 群中(后面将讨论)具有 S_{10} 对称操作.

当 n 为偶数时，如 S_4 群，它的对称操作为 $S_4, S_4^2, S_4^3, S_4^4 = E$. 这是 4 阶群，所以 n 为偶数时 S_n 群为 n 阶群.

当 n 为奇数时，如 S_3 群，不重复的对称操作为 $S_3, S_3^2 = C_3^2$，$S_3^3 = \sigma_h$， $S_3^4 = C_3$，$S_3^5 = E$， $S_3^6 = E$. 这是 6 阶群，与 C_{3h} 群有相同的对称操作，所以说 n 为奇数时，S_n 群与 C_{nh} 群相同.

因而在考虑 S_n 群时，只考虑 n 为偶数的情形.

3.2.6 T，T_d 和 T_h 群

这三个群是属于32个点群中立方晶系的群. 具有正四面体 AB_4 型分子结构(对称性示于图 3-2-3)的，例如金刚烷属于 T_d(24)群，新戊烷($C(CH_3)_4$)属于 T(12)群，过渡金属与 C 原子簇合物 $Ti_8C_{12}^+$ 属于 T_h(24)群.

T_d 群的对称操作有如下 24 个：

$$E，8C_3，3C_2，6S_4，6\sigma_d$$

其中有四个 C_3 轴，每个有两个对称操作 C_3 和 C_3^2；三个 S_4 轴，每个有 4 个对称操作 S_4，$S_4^2 = C_2$，S_4^3，E；六个对称面 σ_d.

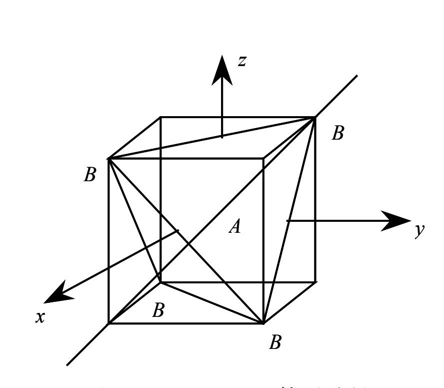


图 3-2-3 AB_4 四面体对称性.

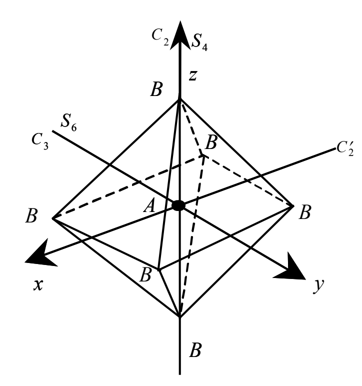


图 3-2-4 AB_6 八面体对称性.

T 群是由 T_d 群的 12 个纯转动操作组成的子群，它的对称操作有如下 12 个：

$$E，4C_3，4C_3^2，3C_2$$

T_h 群的对称操作有如下的 24 个：

$$E，4C_3，4C_3^2，3C_2，i，4S_6^5，4S_6，\sigma_h$$

3.2.7　O_h 和 O 群

AB_6 型的分子(正八面体)，例如八面体构型 SF_6 属于 O_h 群，它的对称性示于图 3-2-4. 在 32 个点群中只有对称性最高的立方晶系具有 O_h 群，全部不重复的对称操作有如下 48 个：

$$E，8C_3，6C_4，6C_2'，3C_2，i，6S_4，8S_6，3\sigma_h，6\sigma_d$$

在 O_h 群中，由纯转动操作构成的子群为 O 群，对称操作有如下 24 个：

$$E，6C_4，3C_2，8C_3，6C_2'$$

3.2.8　I 和 I_h 群

在讨论 I 群和 I_h 群前，我们先介绍一下正多面体. 古希腊人发现满足正多面体条件(面由正多边形构成，各个顶角相等，各条棱边相等)的正多面体有 5 类，它们是正四面体、立方体、八面体、十二面体和二十面体. 表 3-2-1 给出了上述 5 类正多面体的有关几何数据和所属点群. 由表可知，正四面体，正八面体(含立方体)分别属于 T_d 群和 O_h 群. 正十二面体和正二十面体则分别属于 I 群和 I_h 群.

这两类群没有包括在 32 个对称点群中. 正多面体的面数、棱数、顶点数(分别以 F，E 和 V 表示)满足如下欧拉(Euler)方程：

$$F + V = E + 2 \tag{3.2.1}$$

表 3-2-1　5 类正多面体的有关几何参量和所属点群

名 称	构成的面类型	面数	边数	顶点数	表面积，体积	所属点群
正四面体	等边三角形	4	6	4	表面积：$\sqrt{3}a^2$ 体积：$\frac{1}{12}\sqrt{2}a^3$	T_d
立方体	正方形	6	12	8	表面积：$6a^2$ 体积：a^3	O_h
正八面体	等边三角形	8	12	6	表面积：$2\sqrt{3}a^2$ 体积：$\frac{1}{3}\sqrt{2}a^3$	O_h
正十二面体	正五边形	12	30	20	表面积：$3\sqrt{25+10\sqrt{5}}a^2$ 体积：$\frac{1}{4}(15+7\sqrt{5})a^3$	I
正二十面体	等边三角形	20	30	12	表面积：$5\sqrt{3}a^2$ 体积：$\frac{5}{12}(3+\sqrt{5})a^3$	I_h

显然根据表 3-2-1 给出的相关正多面体的面数，边数和顶点数，可以验证上述欧拉方程.

除了上述正十二面体，还有一种由正三角形构成的多面体，称作五角十二面体. 黄铁矿晶体结构属于这样的多面体. 它的面是由正三角形但是不是由等边三角形构成的，因而它不属于柏拉图体系的正多面体，它所属点群也不是正十二面体的 I_h 群，而是与立方体相同的 O_h 群.

1. *I* 群

图 3-2-5 是正十二面体的几何结构图. 连接十二面体两个平行五边形的中心线是多面体的一个 C_5 对称轴，正十二面体共有 12 个面，因而有 6 个 C_5 轴. 连接十二面体相距最近的两个顶点是 C_3 轴，一共有 20 个顶点，因而有 10 个 C_3 轴，通过一对棱的中点的连线是 1 个 C_2 轴，一共有 30 条棱，因而有 15 个 C_2 轴.

由 6 个 C_5 轴，10 个 C_3 轴，15 个 C_2 轴共同组成了 *I* 群的 60 个对称操作:

$$\mathrm{E},\ 12C_5,\ 12C_5^2,\ 20C_3,\ 15C_2.$$

I 群是一个 60 阶群的纯旋转群. 属于 *I* 群的分子很少见. $C_{20}H_{20}$ 分子是正十二面体的结构.

2. I_h 群

在 *I* 群对称操作元素基础上增加一个对称中心,则可以再产生 60 个对称操作，得到 120 个对称操作，即形成了 I_h 点群的所有对称操作:

$$\mathrm{E},\ 12C_5,\ 12C_5^2,\ 20C_3,\ 15C_2,\ i,\ 12S_{10},\ 12S_{10}^3,\ 20S_6,\ 15\sigma$$

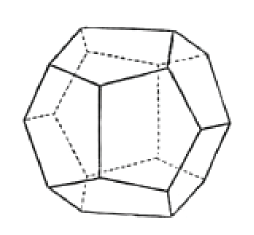


图 3-2-5.　正十二面体.

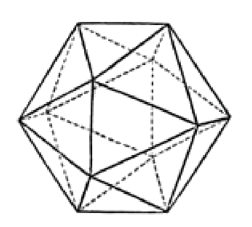


图 3-2-6　正二十面体.

$B_{12}H_{12}$(12 硼烷)是正二十面体构型，属于 I_h 点群. 相隔最远的 2 个 B 原子间有一个 C_5 旋转轴，12 个原子共有 6 个 C_5 轴. C_{60} 也属于 I_h 点群具有上述同样的 120 个对称操作.

3.2.9　所属点群的分子表列

表 3-2-2 列举了所属对称点群的一些分子，供比较和参考.

表 3-2-2　所属点群的分子

点群	分子材料
C_i	内消旋酒石酸
C_1	CHFClBr，CBrClFI
C_s	甲醇，甲酰氟，硝基甲烷
C_2	H_2O_2(过氧化氢)，$C_2H_2Cl_2$(二氯丙二烯)，顺式丁二烯，反式丁二烯
C_3	CH_3CCl_3(三氯乙烷)，$C_6H_3(CH_3)_3$ (1，3，5-三甲基苯)，非重叠非交叉式 CCl_3—CH_3
D_2	NH_2—CH_2—CH_2—NH_2—CH_2—CH_2—NH_2 (双乙二胺)，两个双乙二胺与 Co^{3+}形成的 $Co(dien)_2$ 配合物(dien:二亚乙基三胺)
D_3	非重叠式非交叉式乙烷，Co^{3+}与乙二胺形成的三二乙胺络钴离子螯合物 $[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$
C_{2v}	H_2O，H_2S，SO_2，NO_2，ClO_2，N_2H_4，C_2H_5Cl，C_5H_5N，船式环已烷，顺式二卤乙烯
C_{3v}	NH_3，PCl_3，PF_3，$PSCl_3$，CH_3Cl，$CHCl_3$，P_4S_3
C_{4v}	SF_5Cl，$XeOF_4$
$C_{\infty v}$	异核双原子分子 CO，NO，HCl，HCN
C_{2h}	反式二氯乙烯，反式丁二烯，I7 离子，萘的二氯化物
C_{3h}	H_3BO_3
D_{2h}	乙烯，$C_{10}H_8$，$C_6H_4(NO_2)_2$(平面型的对硝基苯)，$C_2O_4^{2-}$(草酸根离子)，稠环化合物萘、蒽，立体型双吡啶四氟化硅
D_{3h}	BF_3^{2-}，SO_3，CO_3^{2-}，NO^{3-}，CH_3^+，三角形骨架环丙烷，重叠式乙烷，三角双锥 PCl_5，三棱柱型 Tc_6Cl_6，金属簇合物，C_{74}
D_{4h}	平面四边形分子$[Ni(CN)_4]^{2-}$，$PtCl_4^{2-}$，金属四重键分子 $Re_2Cl_8^{2-}$，一类金属簇双金属原子间形成多重键并通过四个羧桥再形成离域键，$[M_2\ COOR_4X_2]$ (M = Mo，Tc，Re，Ru，X= H_2O，Cl)，$ReCl_8$
D_{5h}	重叠型的二茂铁，五角双锥构型离子 IF7，UF7，C_{70}
D_{6h}	正六角形分子苯 C_6H_6，非氧化物超导体 MgB_2，C_{36}
$D_{\infty h}$	同核双原子分子 H_2，O_2，CO_2，C_2H_2，C_3O_2
D_{2d}	丙二烯，N_4S_4，As_4S_4，$Pt_4(COOR)_8$
D_{3d}	$TiCl_{62}$，交错式乙烷，椅式环已烷
D_{4d}	过渡金属八配位化合物具有四方反棱柱构型 ReF^{82-}，TaF^{83-}，$Mo(CN)^{83+}$，皇冠型构型分子 S_8，$Mn(CO)_5$ 形成的二聚体 $Mn_2(CO)_{10}$
D_{5d}	交错式二茂铁
D_{6d}	C_{72}
S_1=C_s	Ti 四配位化合物 $TiCl_2(C_5H_5)_2$，六元杂环化合物 $N_3S_2PCl_4O_2$
S_2=C_i	$Fe_2(CO)_4(C_5H_5)_2$
S_4	1, 3, 5, 7 四甲基环辛四烯
T_d	四面体 CH_4，CCl_4，SiH_4，$Ni(CO)_4$，金刚烷，P_4，SO_4^{2-}，PO_4^{3-}，过渡金属羰基化合物 $Co_4(CO)_{12}$，$Ir_4(CO)_4$，P_4O_6，$Li_4(CH_3)_4$，封闭碳笼富勒烯分子 C_{28}，C_{40}，C_{76}，C_{84}
T	新戊烷($C(CH_3)_4$)
T_h	过渡金属与 C 原子簇合物 $Ti_8C_{12}^+$，$V_8C_{12}^+$
O_h	八面体构型 SF_6，WF_6，$Mo(CO)_6$ 立方体构型 OsF_8，立方烷 C_8H_8，金属簇合物 $Mo_6Cl_{84}^+$，$Ta_6Cl_{122}^+$，Rh_{13}，TiF_6^{3-}，$FeCN_6^{4-}$，$V(H_2O)_6^{2+}$，$Co(NH_3)_6^{3+}$，$Ni(H_2O)_6^{2+}$，$B_6H_{62}^-$
I	正十二面体 $C_{20}H_{20}$
I_h	$B_{12}H_{12}$，C_{60}

3.3　点群符号表示和对称操作矩阵表示

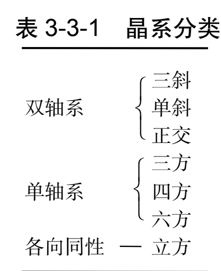
3.3.1　点群符号的熊夫利表示和国际表示

点群的符号表示分为两类，一类称熊夫利(Schonflies)表示，另一类称为国际表示. 一般的晶体可以用 32 个点群进行操作，对于非线性分子的对称性可以用 43 个点群进行描述[8,9]，在这些操作中，存在诸如 C_5 的操作.

1. 32 个点群表示

晶体共分为七个晶系，表 3-3-1 给出了七个晶系的分类情况. 属于双轴晶系的是三斜，单斜和正交，表明它们不存在高次对称轴. 属于单轴晶系的是三方，四方和六角，它们有一个高次对称轴. 七个晶系中对称性最低的是三斜晶系，对称性最高的是属于各向同性的立方晶系. 有关晶体的振动谱和对称性参阅文献[9~11]. 下面将分别讨论各个晶系的熊夫利符号和国际符号两类表示. 为讨论有关晶系方便起见，我们将相关的主轴以及主轴之间的夹角示于图 3-3-1. 其中 a，b 和 c 分别表示沿 x, y 和 z 轴方向的晶格常量. α, β 和 γ 分别表示相关主轴之间，即 y–z，z–x 和 x–y 之间的夹角.

表 3-3-1　晶系分类



双轴系	三斜 单斜 正交
单轴系	三方 四方 六方
各向同性 —	立方

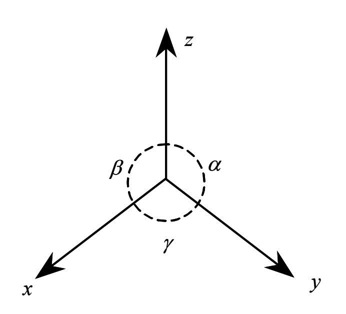


图 3-3-1　坐标轴和晶面夹角.

(1) 三斜系 ($a \neq b \neq c$,　$\alpha \neq \beta \neq \gamma$)

熊夫利	C_1 (1)	C_i (2)
国 际	1　(1)	$\bar{1}$　(2)

注："1"上面一横代表操作与空间反演 i 的乘积，括弧中的数字均表明对称操作数.

(2) 单斜系(简单和上下底心，$a \neq b \neq c$,　$\alpha = \gamma = 90°, \beta \neq 90°$)

熊夫利	C_{2h} (4)	C_2 (2)	C_s (2)
国 际	2/m (4)	2 (2)	m (2)

注：其中"m"表示对称面; "/"表示此群有一个与对称面垂直的旋转轴.

(3) 正交系(简单，上下底心，体心和面心，$a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$)

熊夫利	D_{2h} (8)	$D_2 = V$ (4)	C_{2v} (4)
国 际	mmm (8)	222 (4)	$mm2=2mm$ (4)

注："mmm" 表示它们中有一个σ_h反映面垂直于旋转轴，另有二组σ_v面不等价分成二类; "222" 表示有三个互相垂直的 C_2 轴并且不等价; "mm" 因在 C_{2v} 中σ_v反映面分成不等价的二组.

(4) 三方(三角)系($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma\neq 90°, <120°$)

熊夫利	D_{3d}(12)	D_3 (6)	C_{3v}(6)
国 际	$\bar{3}\,m$ (12)	32 (6)	$3m$ (6)

注：在 D_3 对称性中所有 C_2 轴均等价，所以只写一个 2.

(5) 四方(四角)系(简单，体心，$a=b\neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$)

熊夫利	C_{4h}(8)	C_4(4)	S_4(4)	D_{2d} (8)	D_{4h} (16)	D_4 (8)	C_{4v} (8)
国 际	$4/m$(8)	4 (4)	$\bar{4}$ (4)	$\bar{4}2m$ (8)	$4/mmm$(16)	422=42(8)	$4mm$ (8)

(6) 六方(六角)系($a=b\neq c$, $\alpha=\beta=90°$, $\gamma=120°$)

熊夫利	C_{6h}(12)	C_6(6)	C_{3h}(6)	D_{6h} (24)	D_6 (12)	C_{6v} (12)	D_{3h} (12)
国 际	$6/m$(12)	6 (6)	$\bar{6}$ (6)	$6/mmm$(24)	622=62(12)	$6mm$(12)	$\bar{6}\,m2$(12)

(7) 立方系(简单，体心，面心，$a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$)

熊夫利	O (24)	O_h (48)	T (12)	T_h (24)	T_d (24)
国 际	432 (24)	$m3m$ (48)	23 (12)	$m3$ (24)	$\bar{4}3m$ (24)

3.3.2　点群对称操作作用在分子局部原子上的矩阵表示

上面我们介绍了几类基本的对称操作 E，σ，C_n，i. 现在以一个简单的 H_2S 分子为例分析它们的对称操作，求它们的矩阵表示.

H_2S 分子属于 C_{2v} 群. 包含 4 个对称操作:

$$\mathrm{E},\ C_2^z,\ \sigma_v(yz),\ \sigma_v(xz)$$

图 3-3-2 示出了 H_2S 分子各原子坐标图.

我们研究上述四种对称操作作用到坐标为(x_3, y_3, z_3)的硫原子上所发生的情况.

1. 全同操作(恒等操作)

$$\mathrm{E}(x_3', y_3', z_3') = (x_3, y_3, z_3)$$

新老坐标变换:　$x_3' = x_3, y_3' = y_3, z_3' = z_3$

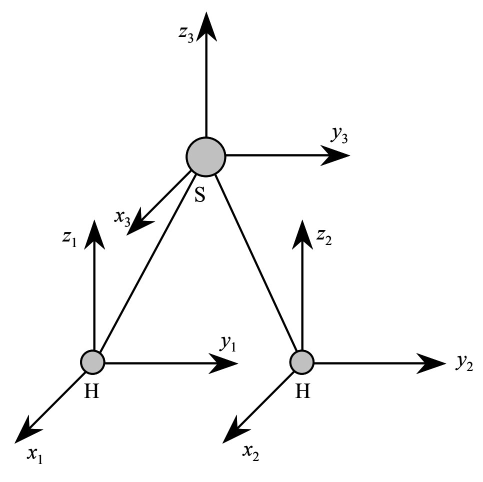


图 3-3-2　H_2S 分子各原子坐标.

用矩阵表示

$$\begin{bmatrix} x_3' \\ y_3' \\ z_3' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix} \tag{3.3.1}$$

全同(恒等)操作的矩阵表示

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{3.3.2}$$

2. 转动操作

$$C_2^z(x_3, y_3, z_3) = (-x_3, -y_3, z_3)$$

新老坐标变换: $x_3' = -x_3$， $y_3' = -y_3$， $z_3' = z_3$，用矩阵表示有

$$\boldsymbol{C}_2^z = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{3.3.3}$$

3. 反映操作

$$\sigma_{\mathrm{v}}(y,z) \text{ 和 } \sigma'_{\mathrm{v}}\ (x,z)$$

$$\sigma_{\mathrm{v}}(x_3,y_3,z_3)=(-x_3,y_3,z_3)$$

新老坐标变换: $x'_3\ =-x_3$,　$y'_3\ =y_3$,　$z'_3\ =z_3$，用矩阵表示有

$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{v}}(y,z)=\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} \tag{3.3.4}$$

同样有

$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{v}}(x,z)=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} \tag{3.3.5}$$

对于其他具有$\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{v}}(x，y)$或反演中心 i 的分子，同样可以求得它们的矩阵表示分别为

$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{v}}(x，y)=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix} \tag{3.3.6}$$

4. 反演操作

$$\boldsymbol{i}=\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix} \tag{3.3.7}$$

3.3.3　点群对称操作作用在分子所有原子上的矩阵表示

现在讨论对称操作作用在 H_2S 分子全部三个原子的九个坐标分量上的情形.

1. 全同操作 E

作用前后的坐标为

$$x_1'=x_1 \qquad y_1'=y_1 \qquad z_1'=z_1$$

$$x_2'=x_2 \quad y_2'=y_2 \quad z_2'=z_2$$

$$x_3'=x_3 \quad y_3'=y_3 \quad z_3'=z_3$$

所以有

$$\mathbf{E}=\begin{bmatrix} 1&0&0&0&0&0&0&0&0\\ 0&1&0&0&0&0&0&0&0\\ 0&0&1&0&0&0&0&0&0\\ 0&0&0&1&0&0&0&0&0\\ 0&0&0&0&1&0&0&0&0\\ 0&0&0&0&0&1&0&0&0\\ 0&0&0&0&0&0&1&0&0\\ 0&0&0&0&0&0&0&1&0\\ 0&0&0&0&0&0&0&0&1 \end{bmatrix} \tag{3.3.8}$$

2. 转动操作 C_2^z

经 C_2^z 转动操作，硫原子位量不变，但 x_3 和 y_3 位移坐标改变了正负号，两个氢原子交换了位置 x_1，x_2 和 y_1，y_2，位移坐标也改变了正负号.

$$x_1'=-x_1 \quad y_1'=-y_1 \quad z_1'=z_1$$

$$x_2'=-x_2 \quad y_2'=-y_2 \quad z_2'=z_2$$

$$x_3'=-x_3 \quad y_3'=-y_3 \quad z_3'=z_3$$

所以

$$\boldsymbol{C}_2^z=\begin{bmatrix} 0&0&0&-1&0&0&0&0&0\\ 0&0&0&0&-1&0&0&0&0\\ 0&0&0&0&0&1&0&0&0\\ -1&0&0&0&0&0&0&0&0\\ 0&-1&0&0&0&0&0&0&0\\ 0&0&1&0&0&0&0&0&0\\ 0&0&0&0&0&0&-1&0&0\\ 0&0&0&0&0&0&0&-1&0\\ 0&0&0&0&0&0&0&0&1 \end{bmatrix} \tag{3.3.9}$$

为了在比较复杂的情形下方便地求得变换矩阵，一个简便的方法是将

	x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2	x_3	y_3	z_3
x_1'	0	0	0	−1	0	0	0	0	0
y_1'	0	0	0	0	−1	0	0	0	0
z_1'	0	0	0	0	0	1	0	0	0
x_2'	−1	0	0	0	0	0	0	0	0
y_2'	0	−1	0	0	0	0	0	0	0
z_2'	0	0	1	0	0	0	0	0	0
x_3'	0	0	0	0	0	0	−1	0	0
y_3'	0	0	0	0	0	0	0	−1	0
z_3'	0	0	0	0	0	0	0	0	1

变换后的新坐标和变换前的老坐标分别写成列和行，然后将各个原子经操作后坐标的变化情况相应地标注在这个新，老坐标阵列上，即就得到下列变换矩阵.

$$\begin{pmatrix} x_1' \\ y_1' \\ z_1' \\ x_2' \\ y_2' \\ z_2' \\ x_3' \\ y_3' \\ z_3' \end{pmatrix} = \boldsymbol{C}_2^z \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} \tag{3.3.10}$$

3. 反映操作 $\boldsymbol{\sigma}_\mathrm{v}(y，z)$ 和 $\boldsymbol{\sigma}_\mathrm{v}(x，z)$

$\boldsymbol{\sigma}_\mathrm{v}(y，z)$反映操作是对垂直于 x 轴的平面进行的，因此操作前后的坐标为

$$x_1'=-x_1 \quad y_1'=y_1 \quad z_1'=z_1$$

$$x_2'=-x_2 \quad y_2'=y_2 \quad z_2'=z_2$$

$$x_3'=-x_3 \quad y_3'=y_3 \quad z_3'=z_3$$

所以

$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{v}}(y,z)=\begin{bmatrix} -1 & & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & & \\ & & 1 & & & & 0 & & \\ & & & -1 & & & & & \\ & & & & 1 & & & & \\ & & & & & 1 & & & \\ & & 0 & & & & -1 & & \\ & & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & & 1 \end{bmatrix} \tag{3.3.11}$$

$\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{v}}(x, z)$的反映操作是对垂直于 y 轴的平面进行反映的，因而操作前后的坐标较为复杂，如图 3-5-1 所示. 在$\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{v}}(x, z)$的操作下，硫原子位置不动，但垂直于此对称面的位移坐标改变了正负号，即 $y_3' = -y_3$，两个氢原子交换了位置，相应的坐标 y_1'，y_2'分别和 y_1，y_2 改变了正负号.

因而该操作前后的坐标为

$$x_1' = x_1 \quad y_1' = -y_1 \quad z_1' = z_1$$

$$x_2' = x_2 \quad y_2' = -y_2 \quad z_2' = z_2$$

$$x_3' = x_3 \quad y_3' = -y_3 \quad z_3' = z_3$$

所以

$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{v}}(x,z)=\begin{bmatrix} & 0 & & 1 & 0 & 0 & & 0 & \\ & & & 0 & -1 & 0 & & & \\ & & & 0 & 0 & 1 & & & \\ 1 & 0 & 0 & & & & & & \\ 0 & -1 & 0 & & 0 & & & 0 & \\ 0 & 0 & 1 & & & & & & \\ & & & & & & 1 & 0 & 0 \\ & 0 & & & 0 & & 0 & -1 & 0 \\ & & & & & & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{3.3.12}$$

上面的分析告诉我们: 点群的对称操作总可以用矩阵来表示，不同的基得到不同的矩阵形式. 对于 H_2S 分子，如果选取硫原子的三个坐标分量为基时，得到了 3×3 的对称操作矩阵，如果选取 H_2S 中三个原子的九个坐标分量为基时，则得到了 9×9 的对称操作矩阵. 应该指出这两种表示是等价的.

3.4　群的可约不可约表示和直积表示

3.4.1　群对称类型的表示法(贝特和马利肯表示法)

群对称类型的表示有两类，一类是贝特(Bethe)表示，另一类是马利肯(Mulliken)表示. 较早的文献用贝特表示较多，现代的文献用马利肯表示居多. 我们在分别介绍这两类表示后，将两者之间的对应关系以列表形式给出，便于比较.

1. 贝特表示法

贝特表示法是与Γ相关的表示法. 它常用于 Raman 光谱的描述. 它们具有如下表示形式:

Γ_1，Γ_2，Γ_3，Γ_4，Γ_5，Γ_6，Γ_1^+，Γ_2^+，Γ_3^+，Γ_4^+，Γ_5^+，Γ_6^+，$(\Gamma_2+\Gamma_3)$，$(\Gamma_3+\Gamma_4)$，$(\Gamma_5+\Gamma_6)$，

$(\Gamma_2^++\Gamma_3^+)$，$(\Gamma_3^++\Gamma_4^+)$，$(\Gamma_5^++\Gamma_6^+)$，Γ_1^-，Γ_2^-，Γ_3^-，Γ_4^-，Γ_5^-，$(\Gamma_3^-+\Gamma_4^-)$

2. 马利肯表示法

马利肯表示法是以 A，B，E，T，F，G，H 来表示的. A 和 B 是一维表示，E 是二维表示，T 和 F 是三维表示. G 为四维表示，H 为五维表示. 马利肯表示常用于分子散射，晶体拉曼散射的描述. 它们具有以下的具体表示形式:

A，A_1，A_2，A_1'，A'_2，A_g，A_{1g}，A_{2g}，A'，A''，B，B_1，B_2，B_3，B_g，B_{1g}，B_{2g}，B_{3g}，B'，B''，E，E_1，E_2，E_3，E_4，E_5，E_6，E_7，E_g，E_{1g}，E_{2g}，E_{3g}，E_u，E_{1u}，E_{2u}，E_{3u}，E'，E''，$T(F)$，T_1，T_2，T_g，T_{1g}，T_{2g}，T_u，T_{1u}，T_{2u}，G_g，G_u，H_g，H_u

3.4.2　马利肯-贝特表示之间的对应关系

从上面这两种表示可知，贝特表示中采用的表示形式数目比马利肯表示采用的表示形式的数目少得多. 说明某一种贝特表示对应若干种马利肯表示，下面我们以表列的方式给出 32 个点群中这两种表示法之间的对应关系.

表 3-4-1 括弧内是表示所属的对称性. 由表可知，同一种贝特表示具有对应于两个不同的马利肯表示情形. 例如Γ_2，Γ_3 同对应于 B_1；Γ_2，Γ_4 同对应于 B_2. 这是因为贝特表示的个数比马利肯表示个数少得多的缘故.

表 3-4-1　马利肯-贝特表示对照表

$A\to\Gamma(C_1\ C_2\ C_3\ C_4\ C_6\ D_2\ S_4\ T)$	$A_1\to\Gamma_1(C_{2v}C_{3v}C_{4v}C_{6v}D_3D_4D_6D_{2d}OT_d)$ $A_2\to\Gamma_2(C_{3v}C_{4v}C_{6v}D_3D_4\ D_6\ D_{2d})$ $A_2\to\Gamma_3\ (C_{2v})$ $A_1'\to\Gamma_1\ (D_{3h})$ $A_2'\to\Gamma_2\ (D_{3h})$	$A_g\to\Gamma_1^+(C_{3i}\ C_{2h}\ C_{4h}\ C_{6h}D_{2h}\ T_{2h})$	$A_{1g}\to\Gamma_1^+(D_{4h}\ D_{6h}D_{3d}\ O_h)$ $A_{2g}\to\Gamma_2^+(D_{4h}D_{6h}\ D_{3d})$	$A'\to\Gamma_1(C_2\ C_{3h})$ $A''\to\Gamma_2(C_s)$
$B\to\Gamma_2(C_2C_4S_4)$	$B_1\to\Gamma_2\ (C_{2v})$ $B_1\to\Gamma_3(C_{4v}D_2D_4D_{2d})$ $B_2\to\Gamma_2\ (D_2)$ $B_2\to\Gamma_4(C_{2v}C_{4v}D_4D_{2d})$ $B_3\to\Gamma_4\ (D_2)$	$B_g\to\Gamma_2^+(C_{2h}C_{4h})$	$B_{1g}\to\Gamma_3^+(D_{2h}\ D_{4h})$ $B_{2g}\to\Gamma_2^+(D_{2h}\ D_{4h})$ $B_{2g}\to\Gamma_4^+\ (D_{4h})$ $B_{3g}\to\Gamma_4^+\ (D_{2h})$	
$E\to\Gamma_3(C_{3v}D_3OT_d)$ $E\to\Gamma_5(C_{4v}D_4\ D_{2d})$ $E\to\Gamma_2+\Gamma_3(C_3\ T)$ $E\to\Gamma_3+\Gamma_4(C_4\ S_4)$	$E_1\to\Gamma_5\ (C_{6v}\ D_6)$ $E_1\to\Gamma_5+\Gamma_6\ (C_6)$ $E_2\to\Gamma_6\ (C_{6v}\ D_6)$ $E_2\to\Gamma_2+\Gamma_3\ (C_6)$	$E_g\to\Gamma_3^+(D_{3d}\ O_h)$ $E_g\to\Gamma_5^+\ (D_{4h})$ $E_g\to\Gamma_2^++\Gamma_3^+(C_{3i}T_h)$ $E_g\to\Gamma_3^++\Gamma_4^+(C_{4h})$	$E_{1g}\to\Gamma_5^+(\ D_{6h})$ $E_{1g}\to\Gamma_5^++\Gamma_6^+(C_{6h})$ $E_{2g}\to\Gamma_6^+(D_{6h})$ $E_{2g}\to\Gamma_2^++\Gamma_3^+(C_{6h})$	$E'\to\Gamma_6(D_{3h})$ $E'\to\Gamma_2+\Gamma_3(C_{3h})$ $E''\to\Gamma_5(D_{3h})$ $E''\to\Gamma_5+\Gamma_6(C_{3h})$
$T\to\Gamma_4$	$T_l\to\Gamma_4\ (\mathrm{O},\ \mathrm{T_d})$ $T_1\to\Gamma_4\ (O,\ T_d)$	$T_g\to\Gamma_4^+\ (T_h)$	$T_{1g}\to\Gamma_4^+(O_h)$ $T_g\to\Gamma_5^+(O_h)$	

注：括弧中代表这两种表示的点群对称操作.

3.4.3　群对称类型(一维至五维)不可约表示和正则振动模

1. 一维不可约表示

A: 相当于多度轴 C_n 旋转的对称的表示. 当绕分子的主对称轴转动时,若是对称的一维表示，即特征标值 $x(C_n)=1$，则用 A 标记.

B: 相当于多度轴 C_n 旋转的反对称的表示，当绕分子的主对称轴转动时，若是反对称的一维表示，即特征标值 $x(C_n)=-1$，则用 B 标记.

A_1: 相对垂直于 C_n 的 C_2 轴而言是对称的.

A_2: 相对垂直于 C_n 的 C_2 轴而言是反对称的.

B_1: 若分子中不存在垂直于 C_n 的 C_2 轴，下标表示相对于垂直对称面σ_v 而言是对称的.

B_2: 若分子中不存在垂直于 C_n 的 C_2 轴，下标表示相对于垂直对称面σ_v 而言是反对称的.

A'，B': 相对于水平对称面σ_h 是对称的.

A''，B'': 相对于水平对称面σ_h 是反对称的.

A_g，B_g: 相对于反演是对称的.

A_μ，B_μ: 相对于反演是反对称的.

2. 二维不可约表示

E: 二度简并的二维表示，不同的两个本征态具有相同的频率. E 不可约表示是比较普遍地出现于许多群中.

3. 三维不可约表示

$T(F)$: 三度简并的三维表示，不同的三个本征态具有相同频率. T 群中包含 T 不可约表示; T_d 群中包含 T_1，T_2 不可约表示; T_h 群中包含 T_g，T_u 不可约表示. O 和 O_h 群中包含 T_1，T_2，T_{1g}，T_{1u}，T_{2g}，T_{2u} 不可约表示，I 群中包含 T_1，T_2，I_h 群中包含 T_{1g}，T_{1u}，T_{2g}，T_{2u} 不可约表示.

4. 四维和五维不可约表示

四维和五维不可约表示只出现在 I 和 I_h 群中，I 群包含 G，H 不可约表示，I_h 群包含 G_g，H_g，G_u，H_u 不可约表示.

3.4.4　不可约表示正则振动模的振动组态实例

1. 单原子分子和 XM_2 分子的奇偶位移正则振动

图 3-4-1 说明了单原子链分子和 XM_2 分子的奇偶位移情况. (a)是单原子链分子(左)和 XM_2 分子(右)的奇位移情况，(b)是它们的偶位移情况，其中箭头表示原子的位移方向. 对照上面介绍的一维不可约表示，A_g，B_g 的下标 g 表示所属分子的位移是偶位移的，A_u，B_u 的下标 u 表示所属分子的位移是奇位移的.

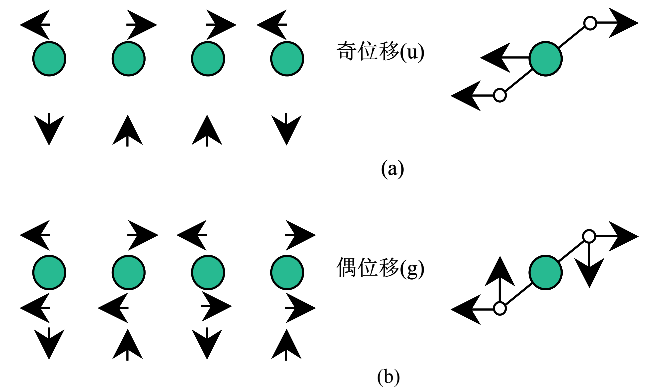


图 3-4-1　单原子分子和 XM_2 分子的奇位移(a)和偶位移(b).

2. 八面体结构分子的正则振动

如表 3-2-2 所示，氟化钨(WF_6)、硼化钙(CaB_6)等分子具有八面体结构，所属

点群是 O_h. 查附录 A 点群不可约表示的特征标表，它具有 A_{1g}，E_g，T_{2g} 正则振动(其中下标 g 表示原子作偶位移运动). 图 3-4-2 是该结构分子的正则振动.

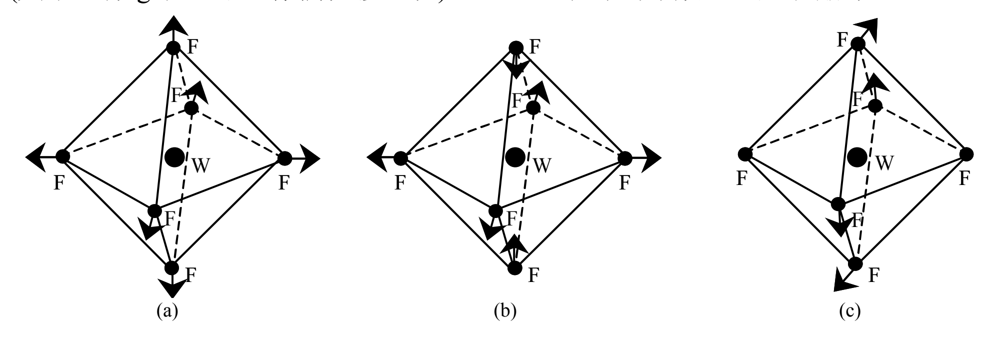


图 3-4-2　具有八面体结构的分子 WF_6 的正则模: (a)A_{1g}，(b)E_g，(c)T_{2g} 的振动组态.

3. 四面体结构分子的正则振动

如表 3-2-2 所示，甲烷(CH_4)、四氯化碳(CCl_4)等分子具有四面体结构，所属点群是 T_d. 查附录 A 点群不可约表示的特征标表，它具有 A_1，E，T_1，T_2 正则振动. 如前所述，E 是二维，T_1，T_2 是三维正则振动. 所以一共存在 9 种不同的振动(图 3-4-3).

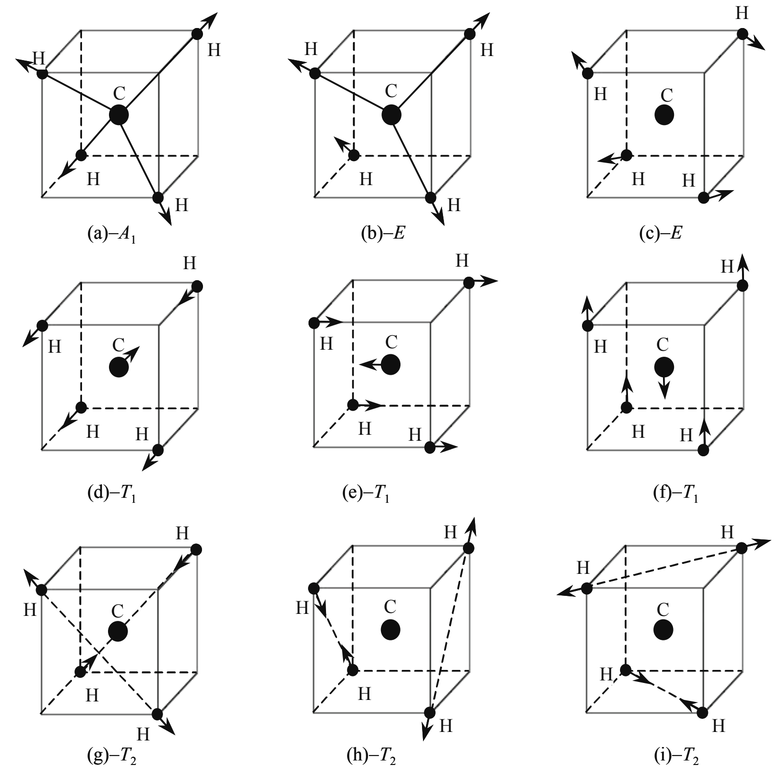


图 3-4-3　具有四面体结构的分子 CH_4 的正则模(A_1, E, T_1, T_2)的振动组态.

3.4.5　群的可约和不可约表示的矩阵形式

从 H_2S 分子点群对称操作的上述两个表示可知，矩阵 $\mathbf{E}$, $\boldsymbol{C}_2$, $\boldsymbol{\sigma}_v(y, z)$, $\boldsymbol{\sigma}_v(x, z)$所构成的集合，也是一个群. 称这些矩阵构成的群叫做 C_{2v} 群的一种矩阵表示，简称为群表示. 同样对于以 H_2S 分子中所有三个原子的九个坐标为基得到的矩阵也可构成 C_{2v} 群的一种群表示.

推广到一般情形：由元素 A，B，C，…所构成的群，可以用符号$\{G\}$表示，如果 R 是$\{G\}$中的一个任意元素，R 属于群 G，以符号 $R\in\{G\}$表示. 我们取一组函数(f_1，f_2，…，f_n)为基，R 作用到该组函数上使其变为另一组新的函数(f_1'，f_2',...，f_n')，以矩阵形式表示则有:

$$[f_1',\ f_2',\ \cdots,\ f_n'] = [f_1,\ f_2,\ \cdots,\ f_n]\,\boldsymbol{R} \tag{3.4.1}$$

变换矩阵 R 具有如下表示:

$$\boldsymbol{R} = \begin{bmatrix} D_{11}(R) & D_{12}(R) & \cdots & D_{1n}(R) \\ D_{21}(R) & D_{22}(R) & \cdots & D_{2n}(R) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ D_{n1}(R) & D_{n2}(R) & \cdots & D_{nn}(R) \end{bmatrix} \tag{3.4.2}$$

如前所述，群的阶数表示群的维数，这里 $\boldsymbol{R}$ 是 n 阶，所以该群是 n 维的. C_{2v} 群在 H_2S 分子的两种表示为以 S 原子的三个坐标分量为基和以硫原子和两个氢原子的总的九个坐标分量为基的群表示. 这两种表示的群阶和维数均不同，前者为三阶三维，后者为九阶九维.

显然用作群表示基的这一组函数是线性独立的，具有如下的线性独立关系

$$C_1 f_1 + C_2 f_2 + \cdots + C_n f_n \neq 0 \tag{3.4.3}$$

其中 C_1，C_2，…，C_n 为不同时等于零的常数.

对于一个群可以有许多种群表示，存在许多种等效表示. 它们的矩阵可以通过适当的矩阵变换进行彼此的变换，例如 $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{R})$是一种群表示

$$\boldsymbol{D}'(\boldsymbol{R}) = \boldsymbol{S}^{-1}\boldsymbol{D}(\boldsymbol{R})\boldsymbol{S} \tag{3.4.4}$$

其中 $\boldsymbol{S}\boldsymbol{S}^{-1} = \mathbf{E}$，$\boldsymbol{S}^{-1}$ 是 $\boldsymbol{S}$ 的逆变换矩阵.

在这些等效表示中，只有少数几种群表示是基本的，比如在 H_2S 分子情形，C_{2v} 群只有 4 个表示是基本的，称这些基本类型的群表示为不可约表示.

如果矩阵 $D_i(R)$是可约的，则可以通过矩阵变换，变成等效的不可约表示.

$$D''(R) = \begin{bmatrix} D_1'(R) & & & \\ & D_2'(R) & & \\ & & \ddots & \\ & & & D_n'(R) \end{bmatrix} \tag{3.4.5}$$

其中 $D_i'(R)$是不可约表示对角方块矩阵，所有对角方块以外的 $D_i'(R)$均为 0. 于是不可约表示成为

$$R''(R) = C_1D_1'(R) \oplus C_2D_2'(R) \oplus \cdots \oplus C_nD_n'(R) \tag{3.4.6}$$

$$\Gamma(R) = C_1\Gamma_1(R) \oplus C_2\Gamma_2(R) \oplus \cdots \oplus C_n\Gamma_n(R) \tag{3.4.7}$$

其中 C_1，C_2，⋯，C_n 为整数，$\oplus$ 为直和. $\Gamma_i(R)$表示为对称类型标($i = 1$，2，⋯，n)，也即对称操作，通过这样的对称操作使 x，y，z 变换成 x'，y'，z'，该对称类型可以由矩阵表示来进行描述. 由此得到的每种群表示的维数比原来的群表示的维数低，而且再也找不到某种变换矩阵使其进一步对角方块化. 与上述不可约表示相对的，可以被对角方块化的矩阵构成的群表示叫做群的可约表示.

$\otimes$ 为直积，直积表示的特征标等于组成直积的每个群表示特征标的乘积. 显然，$\Gamma_{xy} = \Gamma_x \otimes \Gamma_y$，其中$\Gamma_{xy}$不是按照通常的矩阵乘法规则中$\Gamma_x$和$\Gamma_y$的矩阵元得到乘积的矩阵元.

3.4.6 群不可约表示的基本性质和方法

1. 不可约表示的基本性质

(1) 群的全部不可约表示维数的平方和等于群的阶数

$$\sum_i^f L_i^2 = L_1^2 + L_2^2 + \cdots + L_f^2 = h \tag{3.4.8}$$

其中 f 是不可约表示的数目，求和是对全部不可约表示所给出的 h 维矢量的数目进行的.

(2) 特征标是群表示矩阵中的对角元素之和

$$\chi(R) = \sum_i \Gamma_{ii}(R) \tag{3.4.9}$$

Γ_{ii} 代表群表示 Γ 中对称操作的矩阵的对角元. 不同的基具有不同的群表示，但经过相似变换后，两种矩阵的特征标是相同的.

(3) 群的不可约表示的特征标 $\chi_i(R)$ 和 $\chi_j(R)$ 之间满足正交关系

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R)^* = h\delta_{ij} \tag{3.4.10}$$

根据 δ 函数的性质有

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R)^* = 0\,, \qquad i \neq j \tag{3.4.11}$$

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R)^* = h\,, \qquad i = j \tag{3.4.12}$$

(4) 群的不可约表示的数目等于群中类的数目

设想群中共有 m 个类，若将每个不可约表示的 m 个特征标值作为 m 维空间一个矢量的 m 个分量. 例如第 i 个不可约表示可有 m 个特征标值构成一个 m 维矢量

$$\chi_i(R_1), \chi_i(R_2), \cdots, \chi_i(R_k)$$

这里 R_k 是第 k 类的对称操作(k 从 1 到 m). 每个不可约表示相应 m 维矢量，由此得到相互正交的 f 个矢量. 因为在一个 m 维空间相互正交的 m 维矢量的最大数目是 m 个，所以一个包含 m 类的群不可能具有超过 m 个的不可约表示.

2. 不可约表示方法

如果以 Γ 表示群的可约表示，其特征标维 $\chi(R)$ ，$\Gamma_1, \Gamma_2, \cdots, \Gamma_f$ 是群的不可约表示，其特征标分别为 $\chi_1(R), \chi_2(R), \cdots, \chi_f(R)$ ，则可约表示 Γ 可以表示为

$$\Gamma = \alpha_1\Gamma_1 + \alpha_2\Gamma_2 + \cdots + \alpha_f\Gamma_f \tag{3.4.13}$$

其中 $\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_f$ 是将可约表示 Γ 矩阵变换成完全对角方块矩阵以后，不可约表示矩阵 $\Gamma_1, \Gamma_2, \cdots, \Gamma_f$ 在对角线上重复的次数.

通过相似变换，或者称等效变换，可以将可约表示的矩阵变换成对角方块矩阵.这样的变换不改变局正的特征标，因此

$$\chi(R) = \alpha_1\chi_1(R) + \alpha_2\chi_2(R) + \cdots + \alpha_f\chi_f(R)$$

$$= \sum_{i=1}^{f} \alpha_i\chi_i(R) \tag{3.4.14}$$

用 $\chi_j(R)$ 乘以式(3.4.14)

$$\sum_R \chi(R)\chi_j(R) = \sum_R \chi_j(R)\left(\sum_{i=1}^{f} \alpha_i\chi_i(R)\right)$$

$$=\sum_{i=1}^{f}\alpha_i(\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R)) \tag{3.4.15}$$

由上述群的不可约表示特征标 $\chi_i(R)$ 和 $\chi_j(R)$ 之间满足的正交关系，则有

$$\sum_R \chi(R)\chi_j(R)=\sum_{i=1}^{f}\alpha_i h\delta_{ij}=h\alpha_j \tag{3.4.16}$$

由此得到了在各个对称操作下由不可约表示来表达可约表示的相关系数

$$\alpha_j=\frac{1}{h}\sum_R \chi(R)\chi_j(R) \tag{3.4.17}$$

以上关系说明，由群的特征标表查得每种不可约表示，将可约表示 Γ 写成表式(3.4.13). 只要知道可约表示 Γ 的特征标 $\chi(R)$，则可以根据式(3.4.17)，求得各个不可约表示前的系数 $\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha_f$，从而获得了式(3.4.13)的具体表达式.

3.4.7　群的特征标和四个区域的含义

将群的所有不可约表示性质以表 3-4-1 的形式给出，称为群的特征标表. 它是将该点群所有的不可约表示(区域 I)，不可约表示的迹——特征标值(区域 II)及相应的一次函数(区域 III)，二次函数(区域 IV)列成的表.

表 3-4-1 是单斜晶系 C_{2h} 群的特征标表. C_{2h} 群具有全同对称和反演操作外，还有一个对称面 σ_h 以及与该对称面垂直的二度旋转轴 C_2. 表中出现的 x，y，z 表示分别沿该方向的平移操作，R_x，R_y，R_z 表示分别沿 x，y，z 轴方向的旋转操作，x^2，y^2，z^2，xy，xz，yz 表示二元操作.

表 3-4-1　C_{2h} 群特征标表

I	II				III	IV
C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2，y^2，z^2，xy
B_g	1	−1	1	−1	R_x，R_y	xz，yz
A_u	1	1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	−1	1	x，y	

下面我们分别讨论表 3-4-1 划分的四个区域的含义.

1. 四个区域的含义

(1) 区域Ⅰ

表示马利肯符号代表的 C_{2h} 群的四个不可约表示 A_g，B_g，A_u，B_u. 它们均为一维的. 该表示的数目等于群的类的数目.

(2) 区域Ⅱ

表示 C_{2h} 群的四个不可约表示 A_g，B_g，A_u，B_u 相对与四种对称操作 E，C_2，i，σ_h 的特征标数值，简称特征标值.

(3) 区域Ⅲ

出现 x，y，z，R_x，R_y，R_z. x，y，z 表示三个主轴方向坐标，R_x，R_y，R_z 表示绕 x，y，z 轴的旋转.

(4) 区域Ⅳ

出现坐标 x，y，z 的二元操作 x^2，y^2，z^2，xy，xz，yz. x^2 表示先作一次 x 操作，再进行一次 x 操作; xz 则表示进行一次 x 操作，再进行一次 z 操作.

区域 III 和Ⅳ也称作特征标表的基，由表可知，同一个不可约表示对应的基Ⅲ和Ⅳ具有操作等价性. 例如 A_g 不可约表示沿 z 轴的转动 R_z 操作Ⅲ，和二元 x^2，y^2，z^2，xy 操作Ⅳ是等价的.

2. x，y，z 的变换性质

对于上述 C_{2h} 群，如果当群的每个对称操作作用到 A_u 不可约表示基上时，则所产生的变换与作用到 z 坐标轴上所产生的变换相同. 若取 C_2 轴与 z 轴一致，σ_h 与 x-y 平面一致. 当以 x 为基时，将对称操作 E，C_2，i，σ_h 分别作用到 x 上后得到

$$\mathrm{E}x = x \qquad C_2x = -x$$

$$ix = -x \qquad \sigma_h x = x$$

由此得到的特征标值为 $\chi(\mathrm{E}) = 1$，$\chi(C_2) = -1$，$\chi(i) = -1$，$\chi(\sigma_h) = 1$. 与表 3-4-1 相比，和不可约表示 B_u 的特征标值相同. 这说明 x 是 B_u 不可约表示的基. 依此类推，从表 4-6-1 可知，y 也是 B_u 不可约表示的基，z 是 A_u 不可约表示的基.

3. R_x，R_y，R_z 的变换性质

图 3-4-4 给出了沿 x，y，z 轴转动 R_x，R_y，R_z 的变换关系. 当我们取 R_x 作为 C_{2h} 群的基，从图 3-4-4 可以得到如下的变换关系

$$\mathrm{E}\,R_x = R_x \qquad C_2\,R_x = -R_x$$

$$i\,R_x = R_x \qquad \sigma_h R_x = -R_x$$

其一维不可约表示的特征标值为

$$\chi(\mathrm{E}) = 1,\ \chi(C_2) = -1,\ \chi(i) = 1,\ \chi(\sigma_h) = -1$$

对应于 B_g 特征标，它属于 B_g 不可约表示. 同样 R_y 也是 B_g 不可约表示，R_z 是 A_g 的不可约表示.

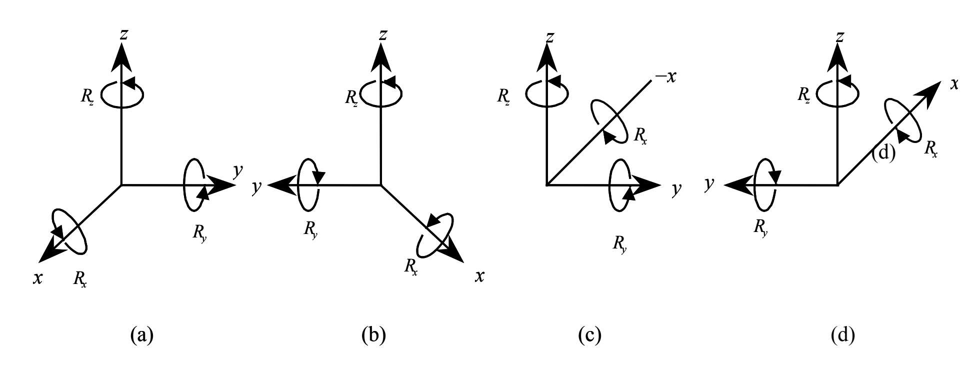


图 3-4-4　R_x，R_y 和 R_z 转动的变换关系.

附录 1 给出了包括 32 个点群在内的点群的不可约表示的特征标表，由表可以得知待查点群的特征标值及其不可约表示对应的平动、转动操作，以便在分析该群所属的正则振动时根据特征标表扣除平动和转动部分，得到纯的正则振动.

3.4.8　群的直积表示和操作

如果一个矩阵可以表示为

$$\Gamma_{xy} = \Gamma_x \otimes \Gamma_y \tag{3.4.18}$$

则矩阵 Γ_{xy} 称为 Γ_x 和 Γ_y 的直积，用符号 $\otimes$ 表示. 当 Γ_x 是 n 维，Γ_y 是 m 维时，则 Γ_{xy} 为 $m\times n$ 维. 上式的矩阵元存在关系

$$z_{jlik} = x_{ji} y_{lk} \tag{3.4.19}$$

若以 $\chi_{xy}(R)$ 表示矩阵 Γ_{xy} 直积表示的特征标值，这里 R 是群的任意一个对称操作. 则

$$\chi_{xy}(R) = \sum_i^n \sum_k^m z_{ikik} \tag{3.4.20}$$

由式(3.4.18)得到

$$z_{ikik} = x_{ii} y_{kk} \tag{3.4.21}$$

以式(3.4.20)代入式(3.4.19)有

$$\chi_{xy}(R) = \sum_{i}^{n}\sum_{k}^{m} x_{ii} y_{kk} = (\sum_{i}^{n} x_{ii})(\sum_{k}^{m} y_{kk}) = \chi_x(R)\chi_y(R) \tag{3.4.22}$$

式(3.4.22)说明，直积表示的特征标等于组成此直积的每个群表示特征标的乘积. Γ_x 和 Γ_y 为不可约表示时，它们的直积 Γ_{xy} 表示一般为可约表示. 我们以 D_{2d} 群为例，讨论群的直积及其性质.

表 3-4-2　D_{2d} 群特征标表

D_{3d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2，z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	2	0	0	$(x，y)(R_x，R_y)$	$(xz，yz)$

D_{2d} 群的特征标表示于表 3-4-2. 我们将有关的直积运算列于表 3-4-3 中. 由该表所列 D_{2d} 群不可约表示的直积运算可知，直积具有如下性质:

(1) 组成直积表示的每个Γ_x，Γ_y 为不可约表示，它们的直积表示一般为可约表示. 例如 $E\otimes E= A_1+A_2+B_1+B_2$

表 3-4-3　D_{2d} 群不可约表示的直积运算

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$	
$A_1\otimes A_2$	1	1	1	−1	−1	$=A_2$
$B_1\otimes B_2$	1	1	1	−1	−1	$=A_2$
$A_1\otimes B_1$	1	−1	1	1	−1	$=B_1$
$A_1\otimes E$	2	0	−2	0	0	$=E$
$A_2\otimes E$	2	0	−2	0	0	$=E$
$E\otimes E$	4	0	4	0	0	$=A_1+A_2+B_1+B_2$

(2) 在某些情况下，由不可约表示构成的直积也可以是不可约表示. 例如 $A_1\otimes$

$A_2=A_2$，$B_1\otimes B_2=A_2$，$A_1\otimes B_1=B_1$，$A_1\otimes E=E$，$A_2\otimes E=E$.

(3) 上述两个群表示Γ_x，Γ_y组成的直积表示Γ_{xy}可以推广到三个以上群表示组成的直积.

3.5　简正振动及其正则模的求解

3.5.1　简正振动方程

在我们求解特定的群对称的简正振动模以前，让我们首先讨论分子的简正振动. 分子是由原子构成的，原子不断地在其平衡位置振动，也就是说分子振动是由这样许多简单的振动构成的，我们称这些简单振动为分子的简正振动.

求解分子振动的久期(Secular)方程，N个分子存在 $3N$ 个特征根λ_1，…，λ_{3N}，可以得到 $3N$ 个振动频率ν_1，…，ν_{3N}和 $3N$ 个原子振幅 A_1，…，A_{3N}.

1．笛卡儿坐标下的动能

$$2T=\sum m_i\left[\left(\Delta x_i\right)^2+\left(\Delta y_i\right)^2+\left(\Delta z_i\right)^2\right] \tag{3.5.1}$$

其中$\Delta x_i=x_i-a_i$，$\Delta y_i=y_i-b_i$，$\Delta z_i=z_i-c_i$.

2．广义原子位移的坐标变换

$$q_1=\sqrt{m_1}\Delta x_1 \qquad q_4=\sqrt{m_2}\Delta x_2$$

$$q_2=\sqrt{m_1}\Delta y_1 \qquad q_5=\sqrt{m_2}\Delta y_2$$

$$q_3=\sqrt{m_1}\Delta z_1 \qquad q_6=\sqrt{m_2}\Delta z_2$$

则动能和势能分别为

$$2T=\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\mathrm{d}q_i}{\mathrm{d}t}\right)^2=\sum_{i=1}^{3N}\left(q_i\right)^2 \tag{3.5.2}$$

$$V(q_1,q_2,\cdots,q_{3N})=V_0+\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 q_i+\frac{1}{2}\sum_{i,j}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i\partial q_j}\right)q_iq_j+\cdots \tag{3.5.3}$$

3．新的坐标 Q_1，⋯，Q_{3N} 表示

$$Q_l = \sum_{i=1}^{3N} C_{li} q_i \quad (l = 1, 2, \cdots, 3N) \tag{3.5.4}$$

则动能和势能为

$$2T = \sum_{l=1}^{3N} \left(\dot{Q}_l\right)^2 \tag{3.5.5}$$

$$2V = \sum_{l=1}^{3N} f_l Q_l^2 \tag{3.5.6}$$

由此得到特征方程

$$\sum_{l=1}^{3N} (f_l - \lambda) B_l = 0 \tag{3.5.7}$$

$$\begin{vmatrix} f_1 & & & \\ & f_{2-\lambda} & & \\ & & \ddots & \\ & & & f_{3N-\lambda} \end{vmatrix} = 0 \tag{3.5.8}$$

由拉格朗日方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial T}{\partial Q_l}\right) + \frac{\partial V}{\partial Q_l} = 0 \tag{3.5.9}$$

得到

$$\ddot{Q}_l + f_l Q_l = 0 \quad l=1, \cdots, 3N \tag{3.5.10}$$

方程(3.5.10)的解具有形式

$$Q_l = B_l \cos(\sqrt{\lambda} t + \phi) \tag{3.5.11}$$

其特征根为: $\lambda_1 = f_1$，$\lambda_2 = f_2$，⋯，$\lambda_{3N} = f_{3N}$. 每个简正坐标 Q_l 只有一个简正振动频率. 每个简正坐标代表了系统中一种简正振动.

3.5.2　简正振动正则模的求解

求解具有特定群的材料的简正振动模是在理论上预计出现哪些正则振动模，

与实验上测量的振动模进行对比，获得可靠而重要的原子分子振动和晶格振动信息.求解简正振动模的步骤简述如下:

1. 查找待定群的特征标表;
2. 相对于该特征标表所列对称操作，求相应的不可约表示的特征标值;
3. 根据式(3.4.17)求可约表示分解为不可约表示的各相应对称操作的待定系数;
4. 对照该群的特征标表，扣除所求得的简正坐标中属于平动和转动的部分，得到简正振动模.

3.5.3 正则模的求解实例

现在我们以属于 D_{3h} 群的 BF_3 为例，说明这一求解过程.

1. 查待定群的特征标表，D_{3h} 群的特征标表如表 3-5-1 所示.

表 3-5-1 D_{3h} 群特征标表

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2，z^2
A_2'	1	1	–1	1	1	–1	R_z	
E'	2	–1	0	2	–1	0	(x，y)	(x^2-y^2，xy)
A_1''	1	1	1	–1	–1	–1		
A_2''	1	1	–1	–1	–1	1	z	
E''	2	–1	0	–2	1	0	(R_x，R_y)	(xz，yz)

D_{3h} 群的可约表示可以写为不可约表示的线性组合

$$\Gamma = \alpha_1 A_1' + \alpha_2 A_2' + \alpha_3 E' + \alpha_4 A_1'' + \alpha_5 A_2'' + \alpha_6 E'' \tag{3.5.12}$$

2. 相对于该特征标表所列对称操作，求相应的不可约表示的特征标值.

以 BF_3 的 12 个原子位移坐标作为 D_{3h} 群的基. 图 3-5-1 示出了 BF_3 的 B 原子和 F 原子的坐标.现在求该 D_{3h} 群的六种对称操作 E，$2C_3$，$3C_2$，σ_h，$2S_3$，σ_v 相应的特征标值.

(1) 恒等操作 E

E 操作下，BF_3 所有原子的位置不变，新老坐标有如下的关系:

$$x_1' = x_1 \qquad y_1' = y_1 \qquad z_1' = z_1$$

$$x_2' = x_2 \qquad y_2' = y_2 \qquad z_2' = z_2$$

$$x_3' = x_3 \qquad y_3' = y_3 \qquad z_3' = z_3$$

$$x_4' = x_4 \qquad y_4' = y_4 \qquad z_4' = z_4$$

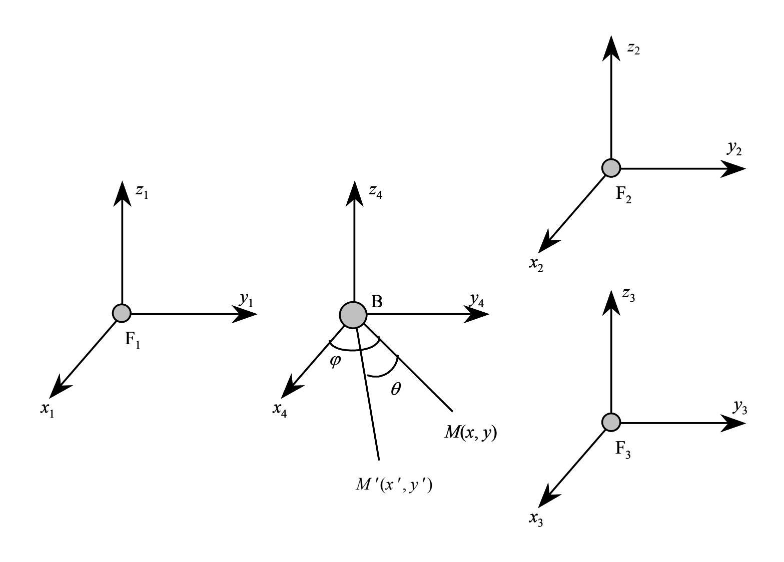


图 3-5-1　BF_3的原子坐标.

E 操作的变换矩阵是一个 12×12 的单位矩阵，该矩阵的特征标值为$\chi(E) = 12$.

(2) C_3操作

在三度轴 C_3旋转操作下，三个 F 原子互相交换位置，F_1原子转换到 F_2 原子位置，F_2 原子转换到 F_3原子位置，F_3原子转换到 F_1原子位置. 这些转换对特征标值没有给予贡献. 取 C_3轴沿 z 轴方向，图 3-5-1 中，M 表示 C_3轴旋转操作以前相对于 B 原子的老坐标位置点，φ 是 M 位矢相对于 x_4轴的夹角，M'表示 C_3轴旋转操作以后新坐标位置点，θ是 M'和 M 位矢之间的夹角. 经过 C_3轴旋转操作后，经几何三角关系的简单运算，B 原子的新老坐标具有如下变换关系：

$$x_4' = x_4 \cos\theta + y_4 \sin\theta$$
$$y_4' = y_4 \cos\theta - x_4 \sin\theta$$
$$z_4' = z_4$$

由此得到新老坐标变换矩阵

$$\boldsymbol{C}_3 = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{3.5.13}$$

C_3旋转轴的特征标值等于(3.5.13)式变换矩阵 $\boldsymbol{C}_3$ 的对角线值之和

$$\chi(C_3) = \cos(2\pi/3) + \cos(2\pi/3) + 1 = 0$$

(3) C_2操作

在二度轴 C_2 旋转操作下，B 原子和 F_1 原子位置不发生变化，对特征标值有贡献，它们的新老坐标变换矩阵均为

$$\boldsymbol{C}_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{3.5.14}$$

而 F_2 和 F_3原子在该操作下互换位置，对特征标值没有贡献，因此 C_2旋转轴相应的矩阵的特征标值等于(3.5.14)式变换矩阵 $\boldsymbol{C}_2$ 的对角线值之和乘以 2

$$\chi(C_2) = 2 \times [1+(-1)+(-1)] = -2$$

(4) σ_{h}操作

在σ_{h}反映面的操作下，所有的 x，y 坐标(x_1–x_4，y_1–y_4)不变，新的 $z'(z_1'$–$z_4')$坐标由老的 $z(z_1$–$z_4)$坐标分别改为负号. 新老坐标的变换矩阵为

$$\sigma_{\text{v}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{3.5.15}$$

所以σ_{h}反映面操作对应的变换矩阵$\boldsymbol{\sigma}_{\text{h}}$的特征标值$\chi(\sigma_{\text{h}}) = 4$

(5) S_3 操作

在非真轴 S_3 操作下，根据 S 真轴的定义，S_3 操作等价于 $C_3\sigma_h$ 操作，即先进行一次三度轴 C_3 的旋转，然后进行一次垂直于该轴的σ_h 反映面的操作. S_3 操作后，三个 F 原子，F_1，F_2 和 F_3 两两互换了位置，B 原子 z_4 坐标经σ_h 反映操作后从正号改变成负号. 参照图 3-5-1 中 B 原子所在的几何关系，我们得到 S_3 操作后新老坐标的变换矩阵为

$$S_3 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{3.5.16}$$

由此得到特征标$\chi(S_3) = -2$

(6) σ_v 操作

在$\sigma_v(x，z)$的操作下，F_1 和 B 原子位置保持不变，即 x_i'和 x_i 的位置等同，z_i'和 z_i 的位置也相同; F_2 和 F_3 原子位置相互交换，由于$\sigma_v(x，z)$反映面的作用，所有的 $y(y_1–y_4)$坐标从正号改变为负号，而且新坐标 y_2' y_3' 和老坐标交换了角标，即 $y_2'=-y_3$，$y_3'=-y_2$. 因此我们得到了σ_v 操作后新老坐标的变换矩阵为

$$\sigma_v = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{3.5.17}$$

由此得到σ_v 反映面操作对应的变换矩阵$\boldsymbol{\sigma}_v$ 的特征标值$\chi(\sigma_v) = 2$.

完成以上各对称操作求得相应的特征标值后，可以得到一个可约表示Γ相对

于各对称操作的特征标值为

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	σ_v
χ	12	0	–2	4	–2	2

从以上求 D_{3h} 群的六种对称操作 E，$2C_3$，$3C_2$，σ_h，$2S_3$，σ_v 的特征标值的分析，我们可以得到一个简便方法求解对称操作特征标值.

(1) 在 3.3.2 节介绍了求新老坐标变换矩阵的方法，将变换后的新坐标和变换前的老坐标分别写成列和行，然后将各个原子经对称操作后坐标的变化情况相应地标注在这个新老坐标阵列上，很快就得到变换矩阵. 将该矩阵对角线上元素的数值相加就得到相应于该对称操作的特征标值.

(2) 在对称操作下，如果原子位置发生改变，则该原子对特征标没有贡献，因而只要考虑在该对称操作下位置不发生改变的原子所相应的特征标值，整个分子的特征标值就是所有这些不动原子特征标值之和. 我们在求新老坐标变换矩阵时，就可以将 12×12 矩阵简化为处理 3×3 矩阵.

(3) 根据式(3.4.17)求各相应对称操作的待定系数 α_j .

利用式(3.6.26)可以求得式(3.5.12)中的系数 $\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3,\alpha_4,\alpha_5$ 和 α_6 . 它们分别等于

$$\alpha_1=1 \qquad \alpha_2=1 \qquad \alpha_3=3$$

$$\alpha_4=0 \qquad \alpha_5=2 \qquad \alpha_6=1$$

因此 D_{3h} 群的可约表示成为

$$\Gamma = A_1' + A_2' + 3E' + 2A_2'' + E'' \tag{3.5.18}$$

其中 A_1'，A_2' 为非简并的简正坐标，$2A_2''$ 为两个另外一类非简并的简正坐标，E'' 为二重简并的简正坐标，$3E'$ 为三对另外类型的二重简并的简正坐标. 总加起来一共有 12 个简正坐标.

(4) 对照该群的特征标表，扣除所求得的简正坐标中属于平动和转动的部分，从而得到简正振动坐标.

对照 D_{3h} 群的特征标表，扣除其中 3 个平动: $A_2'' \to z$，$E' \to (x，y)$，这里$(x，y)$表示分别沿 x 轴或 y 轴的平移; 3 个转动: $A_2' \to R_z$ ，$E'' \to (R_x,R_y)$，这里(R_x,R_y)表示分别沿 x 轴或 y 轴旋转，剩下 6 个振动坐标为

$$A_1' + 2E' + A_2''$$

由于 E' 是二度简并的，它们总的正则振动模有六个，而振动频率为四个

$$Q_1(A_1') \quad 具有频率\,\nu_1 \qquad Q_1(A_2'') \quad 具有频率\,\nu_2$$

$$\left.\begin{matrix} Q_{3a}(E') \\ Q_{3b}(E') \end{matrix}\right\} 具有频率\,\nu_3 \qquad \left.\begin{matrix} Q_{4a}(E') \\ Q_{4b}(E') \end{matrix}\right\} 具有频率\,\nu_4$$

3.6　光散射的选择定则

根据玻恩-奥本海默关系，分子的电子能级、振动能级和转动能级具有关系 $E_e>>E_v>>E_r$. 因此可以分开处理相关的能量.

3.6.1　单电子原子的跃迁

从原子物理知道，当氢原子被激发到较高的能级后，原子将自发地跃迁到较低的能级，同时辐射一个光子.光子的频率等于能级间的能量差除以普朗克常量.按理我们可以观察到所有的跃迁形成的频谱线，但是实验观察到的谱线表明，对于它们的跃迁，主量子数和角量子数变化必须满足如下关系：

$$\Delta l = \pm 1 \tag{3.6.1}$$

$$\Delta j = \pm 1 \tag{3.6.2}$$

量子力学关于波函数概率密度的描述可以给出受激原子发射光子的物理解释.假如描写单原子的波函数是和单个量子态有关，则概率密度函数是与时间无关的常数. 如果描写单原子的波函数是一个混合的波函数，也就是说它与两个量子态，初态波函数 $\psi_i=\psi_0\exp(-E_i t/\hbar)$，终态波函数 $\psi_f=\psi_0\exp(-E_f t/\hbar)$有关，那么概率密度函数包含了随时间以一个频率 $\nu=(E_f-E_i)/h$ 进行振荡的项. 量子力学电子密度的概率分布理论指出，电子电荷不是局限于某个特定的位置，电荷分布是正比于它的概率密度. 因此这时的原子是处在两个量子态的混合分布状态. 让我们考虑原子的电荷分布形成电偶极矩的振荡情形

$$\boldsymbol{p} = e\boldsymbol{r} \tag{3.6.3}$$

这里 $\boldsymbol{r}$ 是位移矢量，即离开处在原点的固定的原子核的位移矢量. 为了求得原子处在两个量子态的混合态的振荡电偶极矩的振幅的期望值 $\langle \boldsymbol{p} \rangle$，引入了混合态的概率密度

$$\psi\psi^* \propto \int \psi^*(-e\boldsymbol{r})\psi\,\mathrm{d}\tau \propto \int \psi^* e\boldsymbol{r}\psi\,\mathrm{d}\tau$$

$$
\begin{aligned}
&\propto \int \psi_{\mathrm{f}}^{*} e\boldsymbol{r} \psi_{\mathrm{f}} \mathrm{d}\tau + \int \psi_{\mathrm{i}}^{*} e\boldsymbol{r} \psi_{\mathrm{i}} \mathrm{d}\tau \\
&+ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(E_{\mathrm{i}}-E_{\mathrm{f}})t/\hbar} \int \psi_{\mathrm{i}}^{*} e\boldsymbol{r} \psi_{\mathrm{f}} \mathrm{d}\tau \\
&+ \mathrm{e}^{\mathrm{i}(E_{\mathrm{i}}-E_{\mathrm{f}})t/\hbar} \int \psi_{\mathrm{f}}^{*} e\boldsymbol{r} \psi_{\mathrm{i}} \mathrm{d}\tau
\end{aligned} \tag{3.6.4}
$$

式(3.6.4)右边第一第二项积分等于零，它与振荡的电偶极矩 $\boldsymbol{p}$ 无关; 第三第四项描述了电偶极矩的振荡，其振幅正比于初态和终态之间的电偶极矩的矩阵元

$$
P_{\mathrm{fi}} = \left| \int \psi_{\mathrm{f}}^{*} e\boldsymbol{r} \psi_{\mathrm{i}} \mathrm{d}\tau \right|^{2} \tag{3.6.5}
$$

本征函数的对称性对选择定则起重要作用. 大家知道对于偶对称性，$\psi(-x,-y,-z) = \psi(x,y,z)$；对于奇对称性，$\psi(-x,-y,-z) = -\psi(x,y,z)$. 考虑上述电偶极矩矩阵元，当 $\boldsymbol{r}$ 变为负值时，$e\boldsymbol{r}$ 为负值，如果初态和终态的本征函数 ψ_{i} 和 ψ_{f} 具有相同的宇称(均为奇的或偶的)则整个积分为奇宇称，导致积分等于零. 这是因为来自任何体积元的贡献正好与来自径向上相反体积元的贡献相消，跃迁概率等于零.

图 3-6-1 示出了球坐标下宇称的操作情况. 当 r 不变，$\theta \to \pi-\theta$，$\varphi \to \pi+\varphi$，根据数学物理方法，得到如下关系

$$
\psi_{nl,ml}(r, \pi-\theta, \pi+\varphi) = (-1)^{l} \psi_{nl,ml}(r, \theta, \varphi) \tag{3.6.6}
$$

轨道角动量量子数 l 决定了宇称的奇偶性，l 是偶数时，宇称是偶对称的，l 是奇数时，宇称是奇对称的. 由此可见，对于Δl =0, ±2, …的跃迁是禁止的. 其选择定则为

$$
\Delta l = \pm 1 \tag{3.6.7}
$$

这与式(3.6.1)是一致的.

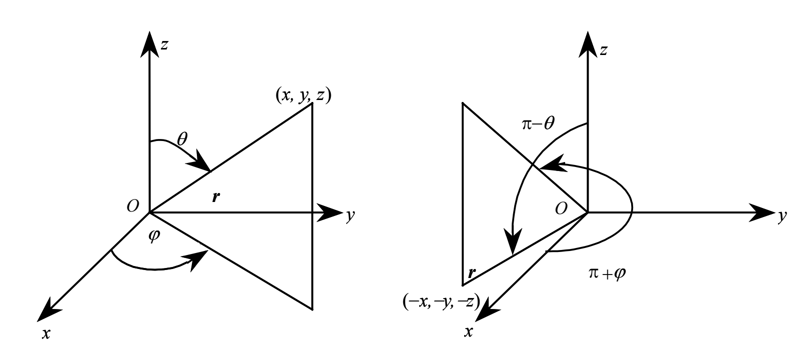


图 3-6-1　球坐标下宇称操作关系.

从量子电动力学可知，光子具有角动量，如果我们取 $\hbar$ 为一个单位来计算，在电偶极子跃迁中，发射的光子的角动量等于 1，考虑到偶极跃迁是在成对态之间进行的，原子的总角动量的变化受到所发射光子的角动量的补偿，总的角动量量子数选择定则为

$$\Delta j = 0\,,\quad \pm 1 \tag{3.6.8}$$

$\Delta j = 0$ 的角动量守恒是当发射光子时，原子的总角动量应满足矢量空间取向上的变化. 值得指出，$\Delta j = \pm 3$ 的电偶极矩跃迁实际上是不可能出现的. 如果单就宇称考虑，该跃迁是容许的，但是由于 $\Delta j = \pm 3$ 产生的总的角动量变化太大，难以实现.

3.6.2　拉曼光谱和红外光谱的选择定则

在前面章节介绍了直积概念，现在让我们考虑函数 $F(x)$的积分和奇偶特性.如果 $F(-x) = -F(x)$，则 $F(x)$ 为奇函数，称为反对称的; 若 $F(-x) = F(x)$，则 $F(x)$ 为偶函数，称为对称的.

考虑两个函数的乘积的积分 $\int F_A(x)F_B(x)\,\mathrm{d}x$ 是否等于零. 如果被积函数 $F_{AB} = F_A(x)F_B(x)$ 在分子全部对称操作下不变时，则该积分不等于零，表示 F_{AB} 是活性的，如果该被积函数在分子全部对称操作下改变，该积分等于零，则 F_{AB} 是不活性的.

考虑三个函数的乘积的积分 $\int F_A(x)F_B(x)F_C(x)\,\mathrm{d}x$ 是否等于零. 如果被积函数直积 $F_{ABC} = F_A(x)F_B(x)F_C(x)$ 表示中是否包含有全对称的不可约表示，只有任意两个函数的直积 $\Gamma_{AB} = \Gamma_A \otimes \Gamma_B$ 等于另外一个函数给出的表示 Γ_C ($\Gamma_{AB} = \Gamma_C$)时，或者在 Γ_{AB} 中包含有 Γ_C 时，才可能在 $\Gamma_{ABC} = \Gamma_A \otimes \Gamma_B \otimes \Gamma_C$ 的直积表示中包含有全对称的不可约表示.

拉曼散射是一个双光子的散射过程，我们来研究下面的积分 $\int \psi_\mathrm{i} \alpha E \psi_\mathrm{f}\,\mathrm{d}\tau$ 是否等于零. 积分中 $p = \alpha E$ 是分子在外场下极化引起的感应电偶极矩. 在第 2 章我们讨论了分子极化率 α 在一般情况下是一个二阶张量. 由于 E 是入射光的场强，对拉曼光谱的选择定则不起作用. 因此上述积分归结为如下的积分:

$$\int \psi_\mathrm{i} \alpha_{jk} \psi_\mathrm{f}\,\mathrm{d}\tau \tag{3.6.9}$$

正如前述，只有 $\psi_\mathrm{i} \alpha_{jk} \psi_\mathrm{f}$ 的直积表示中含有全对称的不可约表示时，此积分不为零. 这是拉曼允许即拉曼活性的. 反之是拉曼禁止即拉曼不活性的. 在具体确定选择定则时，我们考虑到初态函数 ψ_i 是基态，它是属于全对称的不可约表示，

因此选择定则归结为：终态函数 ψ_{f} 的群表示中包含有 α_{ij} 之一所属的不可约表示时，则是拉曼允许的. 对于 ψ_{f} 可以是单声子波函数，双声子波函数或者多声子波函数. 不过在后两种情况，拉曼效应较弱.

值得指出，红外吸收涉及一个单光子的共振吸收过程. 红外吸收的选择定则为

$$\int \psi_{\mathrm{i}} \alpha_{jk} \psi_{\mathrm{f}} \mathrm{d}\tau = 0 \tag{3.6.10}$$

3.6.3 一级振动拉曼光谱的选择定则

在振动态的拉曼效应中，系统散射一个频率为 ν 的光子后，分子改变了它的振动态.分子的终态的振动能级正好比初态高一个能级或者低一个振动能级.因此拉曼振动频率将是 $\nu \pm \nu_{\mathrm{R}}$，这里 ν_{R} 是分子的特征振动频率.在通常的温度下，大多数分子处在振动的基态 $\Delta\nu = 0$，因此分子吸收光子的能量后变到了 $\Delta\nu = 1$ 的激发态.在谱图上观察到 $\nu - \nu_{\mathrm{R}}$ 的谱线.如果 $\nu = 1$ 的能级具有足够的粒子占有时，从 $\Delta\nu = 1$ 到 $\Delta\nu = 0$ 的跃迁也是可能的，因而在拉曼谱图上也会观察到 $\nu + \nu_{\mathrm{R}}$ 的谱线.这种情况一般出现在较高温度的情形，或者出现在从 $\Delta\nu = -1$ 和 $\Delta\nu = 0$ 之间的能量差比较小的情形.由此可见，振动拉曼光谱的选择定则为

$$\Delta\nu = \pm 1 \tag{3.6.11}$$

也就是主量子数 $\Delta l = \pm 1$.

3.6.4 二级和高级振动拉曼光谱的选择定则

在研究双声子或者多声子问题时，由于原子之间的相互作用力不是线性 ax 型的，必须考虑到如 bx^3，cx^4 等非线性或非谐效应的贡献. 在这样的体系，电极化中不仅要考虑线性项，而且也必须计及非线性项. 极化对正则坐标的二次或高次偏导数

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \neq 0 \tag{3.6.12}$$

$$\frac{\partial^3 \alpha}{\partial Q^3} \neq 0 \tag{3.6.13}$$

这时振动拉曼光谱选择定则受到了弛豫，相应的选择定则成为

$$\Delta l = \pm 2，\ \pm 3 \tag{3.6.14}$$

Δl=±2，±3 的跃迁也是允许的. 这时在拉曼散射谱上，拉曼峰出现于频移等于 $\Delta l = \pm 1$ 跃迁时拉曼频移的两倍处(或者稍小于两倍处)，称作泛频拉曼效应.

3.6.5　分子转动拉曼光谱的选择定则

完全对称的球形分子，沿三个主轴的极化率 $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$.在实验室坐标系，分子极化率张量不变，分子转动过程中极化率没有发生变化，或者没有产生调制. 其振荡偶极矩也不变，这样的转动在拉曼散射中时不活性的.对于线性型分子 $\alpha_1 = \alpha_2$，在实验室坐标系中，当分子转动时，极化率发生变化，可以观察到转动拉曼效应.

从量子力学得知，如果在量子态 k 和 m 之间存在 l 态，通常的跃迁 $k \to l$ 和 $l \to m$ 是容许的. 那么借助于 l 态分子可能从 k 态跃迁到 m 态. k 态具有转动量子数 r，则 l 态具有转动量子数 $r \pm 1$，而从 l 态到 m 态的跃迁要求

$$\Delta r = \pm 1 \tag{3.6.15}$$

因此从 k 态跃迁到 m 态，其转动量子数的总改变为 $\Delta r = 0$，±2.它们在通常的转动谱是不允许的. $\Delta r = 0$ 涉及没有频移的瑞利散射，$\Delta r = \pm 2$ 则涉及有频移的拉曼散射.

转动拉曼效应是完全退偏振的，即退偏度 $\rho = 0.75$. 转动频率反比于分子的转动惯量. 转动的频移大约是 1 cm^{-1} 的数量级. 在双原子分子情形，转动能为

$$E_r = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_R} \tag{3.6.16}$$

其中 J 是分子的转动角动量，$I_R = \mu r_0^2$ 是双原子分子的转动惯量，$\mu = m_1 m_2/(m_1+m_2)$ 是双原子的折合质量，r_0 是平衡点的位矢. 由式(3.6.16)知道分子的转动角动量，则通过测量分子的转动能，就可以得到分子的转动惯量.

与双原子分子轴呈 θ 角下振荡电场 $E\cos\omega t$ 感应的偶极矩为

$$P = (\alpha_{/\!/} E_{/\!/} + \alpha_\perp E_\perp)\cos\omega t \tag{3.6.17}$$

沿分子轴方向 z 的偶极矩为

$$\begin{aligned} P_z &= [(\cos\theta(\alpha_{/\!/} E_{/\!/}) + \sin\theta(\alpha_\perp E_\perp)]\mathrm{con}\,\omega t \\ &= (\alpha_{/\!/} \cos^2\theta + \alpha_\perp \sin^2\theta) E_0 \cos\omega t \\ &= (\alpha_\perp + \Delta\alpha \cos^2\theta) E_0 \cos\omega t \end{aligned} \tag{3.6.18}$$

其中 $\Delta\alpha = E_{/\!/} - \alpha_\perp$. 各向异性极化率的分子具有同核和异核的拉曼散射，分子以角

频率ω_r旋转，所以$\cos\theta = \cos\omega_r t$，因而

$$P_z = (\alpha_\perp + \Delta\alpha\cos^2\omega_r t)E_0\cos\omega t$$

$$= (\alpha_\perp + \frac{\Delta\alpha}{2} + \frac{\Delta\alpha}{2}\cos(2\omega_r t)E_0\cos\omega t\ )$$

$$= (\frac{\alpha_\parallel + \alpha_\perp}{2}\cos\omega t + \frac{\Delta\alpha}{2}[\cos(\omega t + 2\omega_r t) + \cos(\omega t - 2\omega_r t)] \qquad (3.6.19)$$

由感应偶极矩辐射的光频有三支，即ω，$\omega - 2\omega_r$和$\omega + 2\omega_r$. 从量子力学考虑可以得到转动拉曼光谱选择定则

$$\Delta J = 0, \pm 2 \qquad (3.6.20)$$

为了观测转动拉曼效应，需要采用高分辨率的光谱仪. 由于瑞利线是高度偏振的，而转动拉曼效应是退偏振的，只要将激光光源和一个单色仪进行耦合，不需要与双单色仪耦合就能测量转动拉曼光谱. 这是因为在直角散射几何配置下，瑞利线很弱，不会引起大的干扰.

对于两个等同核的分子，比如氮和氧，由于它们不存在电偶极矩，不能观察到这样的分子的转动光谱或者振动光谱. 但是在拉曼散射中可以间接地观察它们转动态和振动态之间的跃迁，获得相应于该分子的振动和转动能谱. 当分子受入射场的作用产生极化时，感生了一个电偶极矩. 转动和振动拉曼散射的选择定则弛豫而变成活性. 从氮和氧的电偶跃迁可以获得有关振动和转动结构谱的精细结构. 然而因为该谱处于紫外区域，分辨它们则相当不容易.

参 考 文 献

[1] Henry N F M，Lonsdale K. Intern Tables for X-Ray Crystallography. Vol. 1. Birmingham: Kynoch Press，1969

[2] Cracknell A P. Applied Group Theory. Oxford: Pergamon Press，1968

[3] Bradley C J，Cracknell A P. The Mathematical Theory of Symmetry in Solids. Oxford: Clarendon Press，1972

[4] Gelessus A，Thiel W，Weber W. J Chem Educ，1995，72: 505

[5] Heine V. Group Theory in Quantum Mechanics. Oxford: Pergamon Press，1960

[6] Koster G F，Dommock J O，Wheeler R G，Statz H. Properties of the Thirty-Two Point Groups.Cambridge Massachusetts: MIT Press，1963

[7] Tinkham M. Group Theory and Quantum Mechanics. New York: McGraw-Hill，1964

[8] Wilson F B. Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. London: McGraw-Hill，1955

[9] Brandmuller J，Moser H. Einfuhrung in die Raman Spektroskopie. Darmstadt: Steinkopf Verlag，1962

[10] Poulet H，Mathieu J P. Vibration Spectra and Symmetry of Crystals. Paris: Gordon & Breach Press，1976

[11] Nye J F. Physical Properties of Crystals. Oxford: Clerendon Press，1957

[12] Lax M，Nelson D F. in Theory of Light Scattering in Condensed Matter. New York: Plenumn Press，1976

[13]　Hayes W，Loudon R. Scattering of Light by Crystals. New York: J Wiley and Son，1978
[14]　张光寅，蓝国祥，王玉芳．晶格振动光谱学. 北京：高等教育出版社，2001
[15]　吴国祯. 分子振动光谱学原理与研究．北京：清华大学出版社，2001
[16]　吴国祯. 分子振动光谱学基础．北京：化学工业出版社，1990
[17]　辛厚文. 分子对称性与振动光谱选律．合肥：安徽科学技术出版社，1982

第 4 章　瑞利散射，米散射和动态米散射

本章我们介绍瑞利散射和米散射，也介绍动态光散射. 从能量上考虑，这些光散射均属于弹性散射和准弹性散射范畴. 当散射粒子的线度比入射波长小得多时，属于瑞利散射，散射光的强度在所有的方向上是均匀的，且与入射波长呈四次方反比关系. 当散射粒子的线度等于或者大于入射光波长时，散射光的强度与散射角度有关，与入射波长没有依赖关系，这属于米散射. 当入射光(一般是相干的单色光)入射在包含粒子的体系，通过检测器(例如光电倍增管)能够观测记录散射光强随时间的变化关系，这属于动态光散射. 本章从瑞利散射和米散射的散射截面入手介绍球形粒子，单分子和双原子分子的瑞利散射截面，球形粒子和任意形状粒子的米散射截面，瑞利散射的实验测量系统，介绍动态光散射的自关联函数和频谱,光子相关谱仪实验系统及其应用于粒子的粒径和扩散系数等测量研究，同时介绍将动态光散射推广到存在电场情形的电泳光散射. 介绍共振瑞利散射，时间分辨飞秒超瑞利散射和玻色-爱因斯坦凝聚超瑞利散射，受激瑞利散射，时间分辨米散射及其在痕量元素的测量，风洞团簇测量，米散射雷达和多波长瑞利-米散射椭偏仪等方面的应用. 有关本章的评述论文和专著见参考文献[1]，[3]，[21]，[24]，[30]，[32]，[35]，[39]，[52]~[55]，[57].

4.1　瑞利散射截面

4.1.1　球形粒子的瑞利散射截面

瑞利散射是非传播密度起伏的光散射[1]. 首先讨论瑞利散射的散射截面. 如图 4-1-1 所示，在 x-z 平面内一束电磁波 $E(z，t) = xE_{\rm i}\sin(k_{\rm i}z-\omega_{\rm i}t)$沿 z 方向传播，其中 $k_{\rm i} = 2\pi/\lambda_{\rm i}$ 是入射场波矢. 入射波照射在一个球形粒子 S 上(球的直径为 a，折射率为 n)，球受到场的作用形成沿 x 方向的极化 P. 在θ 角内球散射体产生的辐射概率正比于微分散射截面 ${\rm d}\sigma(\theta)/{\rm d}\Omega$. 微分散射截面在整个散射角度的积分得到了总的散射截面σ(正比于在任意方向的散射概率). 根据第 2 章公式 2.1.2，微分散射截面是单位立体角内的散射截面，与散射角θ 到θ+dθ 之间立体角 dΩ 内散射功率与入射功率的比值呈正比. 入射功率是入射波时间平均坡印亭矢量，具有表示关系$|\langle S\rangle| = E_{\rm i}^2/2\mu_0 c$ ，而散射功率是介质球受入射场激发引起振荡极化的结果. 在介质球的直径比入射波长小得多的情况下，球外的极化近似是均匀的. 满足这

个条件的要求是 $nk_\mathrm{i}a<<1$[1]. 因而整个球的极化具有数量级 $P_\mathrm{t} = P(4\pi a^3/3)$. 假定对于可见光而言，频率足够低时，可以忽略紫外的共振吸收. 解均匀场中介质球的极化得到[3]

$$P_\mathrm{t} = 3\varepsilon_0 E_\mathrm{i}\frac{n^2-1}{n^2+2} \tag{4.1.1}$$

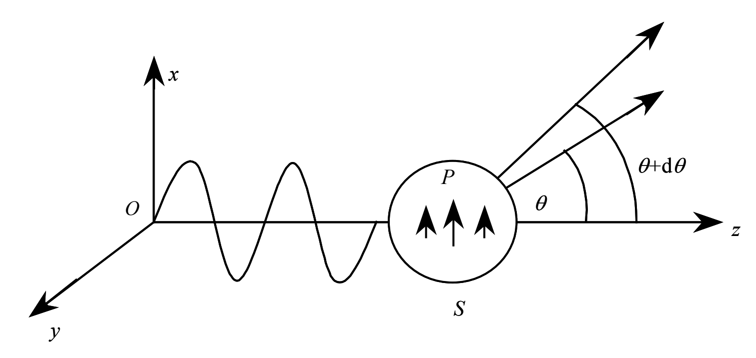


图 4-1-1　平面波入射在球形粒子上的瑞利散射[2].

离开振荡偶极子的距离 r，辐射角度θ 处，入射光的偏振平行于散射平面的辐射为

$$|\langle S_\mathrm{s}\rangle|_{||} = \frac{\mu_0\omega_\mathrm{i}^4 P_\mathrm{t}^2}{32\pi^2 cr^2}\cos^2\theta \tag{4.1.2}$$

入射光的偏振垂直于散射平面的辐射为

$$|\langle S_\mathrm{s}\rangle|_{\perp} = \frac{\mu_0\omega_\mathrm{i}^4 P_\mathrm{t}^2}{32\pi^2 cr^2} \tag{4.1.3}$$

对于不偏振的入射光总的辐射$|\langle S_\mathrm{s}\rangle|=1/2(|\langle S_\mathrm{s}\rangle|_{||}+|\langle S_\mathrm{s}\rangle|_{\perp})$ 在面积 $\mathrm{d}A = r^2\mathrm{d}\Omega$ 内的总辐射为

$$|\langle S_\mathrm{s}\rangle| = \mu_0\omega_\mathrm{i}^4 P_\mathrm{t}^2(1+\frac{1}{2}\cos^2\theta) \tag{4.1.4}$$

将上述关系代入式(4.1.1)有

$$\frac{\mathrm{d}\sigma(\theta)}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{8\pi^4 a^6}{\lambda_\mathrm{i}^4}(\frac{n^2-1}{n^2+2})^2(1+\cos^2\theta) \tag{4.1.5}$$

若介质球周围不是空气，而是其他物质(折射率 n' 不等于 1)，式(4.1.5)中 n 以相对折射率 $n_\mathrm{r}(=n/n')$代替，空气中入射波波长λ_i 以物质中的波长λ_i/n'代替，然后在

整个立体角对式(4.1.2)积分，得到单个介质球在任意介质中的瑞利散射截面

$$\sigma = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2\pi n'}{\lambda_{\mathrm{i}}}\right)^4 a^6 \left(\frac{n_{\mathrm{r}}^2 - 1}{n_{\mathrm{r}}^2 + 2}\right)^2 \tag{4.1.6}$$

如果单位体积中有 N 个介质球，则总的瑞利散射截面是式(4.1.6)右边乘以 N.

4.1.2　单个分子的瑞利散射截面

单个分子的瑞利散射截面为[4~6]

$$\sigma = \frac{3\omega_{\mathrm{i}}^2}{2\pi^2 N^2} \cdot \frac{(n^2 - 1)^2}{(n^2 + 2)^2} F_{\mathrm{K}} \tag{4.1.7}$$

这里ω_{i}是入射光的频率，N 是分子密度，n 是分子折射率，F_{K} 是金(King)关联因子，具有如下表式:

$$F_{\mathrm{K}} = \frac{6 + 3\rho_n}{6 - 7\rho_n} \tag{4.1.8}$$

ρ_n 是自然光或者非偏振光的退偏度(见第 2 章公式(2.43)).

实验上第一个进行瑞利散射截面的测量是通过腔体铃流 CR(cavity ringdown)监测技术检测消光来完成的[7]. 其测量过程简述如下：一束激光耦合到由两个高反射率曲面镜组成的稳定非共焦腔体，漏出腔体的光强随时间呈指数式衰减. 其衰减速率由镜子的反射率和腔体的损耗决定，具有如下表式[8]:

$$\beta = \frac{c}{d}|\ln(R)| + \frac{c}{d}\sigma l N \tag{4.1.9}$$

这里 c 是光速，d 是腔体的长度，R 是镜子的反射率，l 是散射介质的长度. 如果腔体中填满了介质($d=l$)，式(4.1.9)的斜率与压力的关系获得散射截面，与腔体的长度无关. 从腔体出来的光通过光电倍增管检测，瞬时信号存储在数字示波器上，通过计算机在线拟合指数函数. 为了可靠地测定腔体损耗，需保证衰减呈单一指数型的. 腔体通过拟合参量和余数的在线监视进行调节，达到在整个衰减中呈单一指数型. 衰减速率通过对三个激光脉冲的求和得到. 衰减时间和速率的关系:$\tau = 1/\beta$，15~85μs 的衰减时间约 5τ，相当于 80cm 长的腔内行进 20~125km 长的路程. 因而采用一个不太长的腔体就可以获得相当高的测量灵敏度 $10^{-9}\ \mathrm{cm}^{-1}$.

对 Ar，N_2，SF_6三种材料的理论和实验测量得到的瑞利散射截面示于表4-1-1[8]. Ar，N_2，SF_6 的瑞利散射截面非常大，这是因为它们的折射率很大. 按方程(4.1.4)

表 4-1-1　Ar，N_2，SF_6 的实验测量和理论计算的瑞利散射截面

	Ar	N_2	SF_6
$\varepsilon/10^3$	61.5	62.4	41
理论计算$\sigma/10^{45}$	20.04(0.005)	23.00(0.23)	183(6)
实验测量$\sigma/10^{45}$	19.89(0.14)	22.94(0.12)	180(6)

计算的瑞利散射截面值与采用 CR 技术测量的数值吻合得相当好. 这里应该指出的是，Ar 是一个球形粒子而 N_2 是一个双原子分子，它的退偏度引起的金关联因子 $F_K(N_2)=1.034+3.17\times10^{-12}\omega^2/(4\pi^2)$[5],在计算散射截面时必须考虑进去. 在 633nm 和 1300 nm 下测量了 SF_6 的折射率[9]. 由于 SF_6 属于对称的八面体结构，它的退偏度为零. 测量 SF_6 的瑞利散射截面的误差主要来自ε值外推引入的. 在进行瑞利散射截面测量时必须排除吸收的影响. Ar 原子的第一电子激发态处于真空紫外，在可见区不能引起吸收. N_2 的四极跃迁很弱，它的弱的谐频尽管位于可见区，由于不能引起明显的吸收，不会影响折射率. SF_6 存在几个活性振动模，有可能在电子偶极容许的谐波跃迁中产生可见吸收，然而实验中尚未观测到. 这样的因子带来计算的瑞利散射截面误差约 3%，比 Ar 和 N_2 的散射截面计算的误差(1%)要大.

4.1.3　双原子分子的瑞利散射

双原子分子一般不是球形的，诱导(感应)偶极矩不是沿外场方向，转动拉曼谱线的出现，瑞利线的退偏振等使得瑞利散射较为复杂. 图 4-1-2 给出了双原子分子 N_2 的转动拉曼谱和瑞利谱. 图中(a)部分显示了转动拉曼谱(具有跃迁定则$\Delta J=\pm2$). 图中靠近中心线(激光激发线)最近的第一根竖直线对应的频率为$\pm6B$ (B 是反比于相对分子质量的系数，对于 N_2 等于 1.99 cm^{-1}). 第二根竖直线以后的间隔为 $4B$. 分图(b)给出了最靠近频谱中心线附近的放大图，属于不改变分子内能的弹性散射分量，反映了分子的平移运动. 假如分子的运动是以受到水静压力限制的碰撞为主，则出现与介质声速有关的频移声边带，其线型属于洛伦兹型. 在低压或者高温情形，分子以热运动为主，散射的线型是加宽了的高斯型. 室温一个大气压下的 N_2 的散射谱处于上述两个区域的中间位置，线型的分布是声过程和热过程的混合结果. 对于各向异性的分子，通过分子取向的平均，散射是部分偏振的. 谱带的中心分量叠加在转动拉曼谱上，这相当于分子转动的重新取向，所谓的转动 Q 支，然而不改变能量[11]. 转动谱分量小于总散射的 1%，其性质不同于平移运动有关的散射，即使在正向，谱是退偏振的和不相干的. 与平移运动部分相对照，正向的相位差相消. 人们将平移运动弹性散射有关的谱线加上转动 Q 支，称作为如图 4-1-2 (b) 所示的“卡本斯”线[12]，以纪念瑞利的学生简·卡本斯(Cabannes).

散射光没有进行滤波的情况下，瑞利散射信号由卡本斯线，转动拉曼线，振动拉曼线三部分构成. 其中振动拉曼散射的贡献很小，约占 0.1%，可以忽略. 卡本斯相干散射线的贡献最大，转动拉曼线则是观察到的散射信号的一部分，由于它靠近卡本斯线，很难将其滤去而不降低卡本斯线的强度. 对卡本斯线进行过滤则获得转动拉曼谱[13,14]. 由于这些谱线相当弱，测量和分辨卡本斯线的线型需要用线宽窄、输出波长范围宽的激光器. 从散射强度，线宽和频率的测量可确定待测气体的压力、温度和速度.

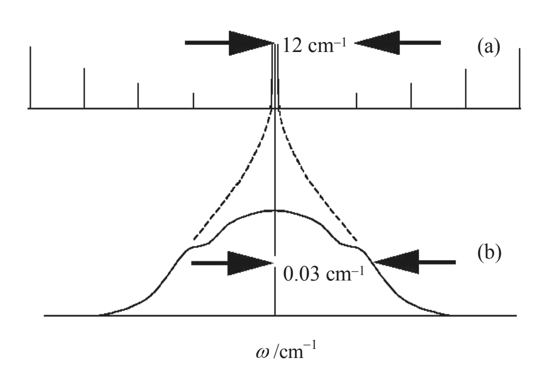


图 4-1-2　双原子分子转动拉曼谱(a)和瑞利谱(b)示意图[10].

图 4-1-3 显示了入射场、散射场和极化的几何关系. 图中入射激光场 $\boldsymbol{E}_\mathrm{i}$ 沿 x 方向传播，两个极化方向则沿 y 和 z 方向. 感应电偶极矩 $\boldsymbol{p}$ 可由偶极子极化张量表示. 它们的分量为

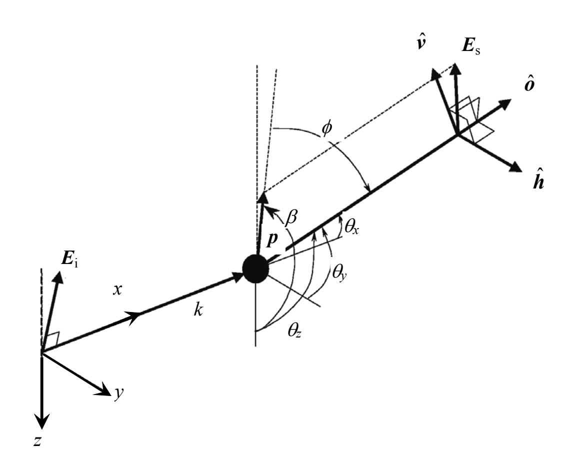


图 4-1-3　瑞利散射入射场，散射场和极化的几何关系.

$$
\begin{aligned}
p_x &= \alpha_{xy} E_{iy} + \beta_{xz} E_{iz} \\
p_y &= \alpha_{yy} E_{iy} + \beta_{yz} E_{iz} \\
p_z &= \alpha_{zy} E_{iy} + \beta_{zz} E_{iz}
\end{aligned}
\tag{4.1.10}
$$

振荡偶极子发射场的极化与分子的偶极矩矢量共平面. z 朝下，水平偏振的散射定义为平行于 x-y 平面沿单位矢量 $\hat{\boldsymbol{h}}$ 方向，正交散射分量 v 垂直于水平偏振和传播方向，与 z 轴相交，或者平行于 z 轴. 这样的几何组态中 v 分量总是在 z 轴上具有非另投影. 相对照，h 分量总是与 z 正交. 为方便起见，称 v 为垂直散射分量. 水平和垂直偏振方向可以由传播矢量散射角的余弦关系表示

$$
h_x = \frac{\cos\theta_y}{\sqrt{\cos^2\theta_x + \cos^2\theta_y}}, \quad h_y = \frac{-\cos\theta_x}{\sqrt{\cos^2\theta_x + \cos^2\theta_y}}, \quad h_z = 0 \tag{4.1.11}
$$

$$
v_x = \frac{\cos\theta_x \cos\theta_z}{\sqrt{\cos^2\theta_x + \cos\theta_y}}, \quad v_y = \frac{\cos\theta_y \cos\theta_z}{\sqrt{\cos^2\theta_x + \cos\theta_y}}, \quad v_z = -\sqrt{\cos^2\theta_x + \cos^2\theta_y} \tag{4.1.12}
$$

其中散射光的传播矢量为

$$
\boldsymbol{o} = \cos\theta_x \boldsymbol{x} + \cos\theta_y \boldsymbol{y} + \cos\theta_z \boldsymbol{z} \tag{4.1.13}
$$

$\boldsymbol{h}$ 和 $\boldsymbol{v}$ 正交，并满足如下的关系：

$$
\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v} = 1, \quad \boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{h} = 1, \quad \boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{v} = 0, \quad \boldsymbol{h}\cdot\boldsymbol{o} = 0, \quad \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{o} = 0 \tag{4.1.14}
$$

散射强度的垂直分量和水平分量是由偶极矩矢量的垂直和水平分量引起的，因此有

$$
I_{\mathrm{v}} = \frac{\mu_0 \omega_{\mathrm{i}}^4}{32\pi^2 c r^2} |\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{v}|^2 \tag{4.1.15}
$$

和

$$
I_{\mathrm{h}} = \frac{\mu_0 \omega_{\mathrm{i}}^4}{32\pi^2 c r^2} |\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{h}|^2 \tag{4.1.16}
$$

从上述关系可以得到双原子分子的散射强度的垂直和水平偏振分量

$$
I_{\mathrm{v}} = k\left[p_x^2 \frac{\cos^2\theta_x \cos^2\theta_z}{\cos^2\theta_x + \cos^2\theta_y} + p_y^2 \frac{\cos^2\theta_y \cos^2\theta_z}{\cos^2\theta_x + \cos^2\theta_y} + p_z^2 (\cos^2\theta_x + \cos^2\theta_y) \right.
$$

$$+2p_x p_y \frac{\cos\theta_x \cos\theta_y \cos^2\theta_z}{\cos^2\theta_x + \cos^2\theta_y} - 2p_y p_z \cos\theta_y \cos\theta_z - 2p_y p_x \cos\theta_z \cos\theta_x \Bigg]$$

(4.1.17)

$$I_{\mathrm{h}} = k\left(p_x^2 \frac{\cos^2\theta_y}{\cos^2\theta_x + \cos^2\theta_y} + p_y^2 \frac{\cos^2\theta_x}{\cos^2\theta_x + \cos^2\theta_y} - 2p_x p_y \frac{\cos\theta_x \cos\theta_y}{\cos^2\theta_x + \cos^2\theta_y} \right)$$

(4.1.18)

其中系数 $k = \dfrac{\mu_0 \omega_{\mathrm{i}}^4}{32\pi^2 c r^2}$.

运用关系式

$$(p\sin\phi)^2 = p^2 - (p\cos\phi)^2 = p^2 - (\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{o})^2$$

$$= p^2 - (p_x \cos\theta_x + p_y \cos\theta_y + p_z \cos\theta_z)^2$$

和

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2, \qquad \cos^2\theta_x + \cos^2\theta_y + \cos^2\theta_z = 1$$

则总的散射强度有

$$I_{\mathrm{s}} = \frac{p^2 \sin^2\phi \cdot \mu_0 \omega_{\mathrm{i}}^4}{32\pi^2 c r^2} \tag{4.1.19}$$

4.2 共振瑞利散射

大家知道，当散射波长远离分子吸收时，瑞利散射的强度与入射波长的四次方呈反比关系. 这时的散射电平相当低，难以研究稀薄溶液中的分子. 当入射波长接近分子的吸收限时，瑞利散射强度偏离了λ^{-4}关系，散射的强度大大增强，这称作为共振瑞利散射(RRS)，或者称共振增强瑞利散射. RRS 适合于测量研究旋转半径、分子的形状以及一些物理化学参量，研究生物大分子例如核酸和蛋白质，研究离子缔合配合物，测定这类配合物中的痕量元素磷、硒等. 作为实例可以列举测量结晶紫、孔雀绿等三苯甲烷染料的痕量硒的共振瑞利散射[15].

碱性三苯甲烷染料(BTPMD)，如结晶紫(CV)、乙基紫(EV)、孔雀绿(MG)、煌绿(BG)、碘绿(IG)等的共振瑞利散射较弱，但是当痕量 Se(IV)和过量的 I^-处于溶

液中时，由于 Se(IV)氧化 I^-，产生了 I_3^- 阴离子，它与三苯甲烷染料的阳离子作用产生尺寸大的离子缔合配合物，大大增强了溶液的共振瑞利散射. 散射强度正比于 Se(IV)的浓度. 图 4-2-1 给出了结晶紫(A)和孔雀绿(B)的共振瑞利散射谱. 显然图(A)和(B)中“3”表示形成离子缔合配合物后的共振瑞利散射峰非常强，前者的最强峰在 575 nm，后者的最强峰在 473 nm. 上述几种染料的共振瑞利散射谱列于表 4-2-1[16]. 由表可知，乙基紫(EV)的瑞利峰和结晶紫(CV)的一样，均为四个，而且它们的最强峰出现在相同峰位 575 nm；煌绿(BG)和碘绿(IG)的瑞利峰和孔雀绿(MG)的一样，均为 7 个，而且它们的最强峰出现在相近的峰位 473~475 nm，表现了十分相似的特性.

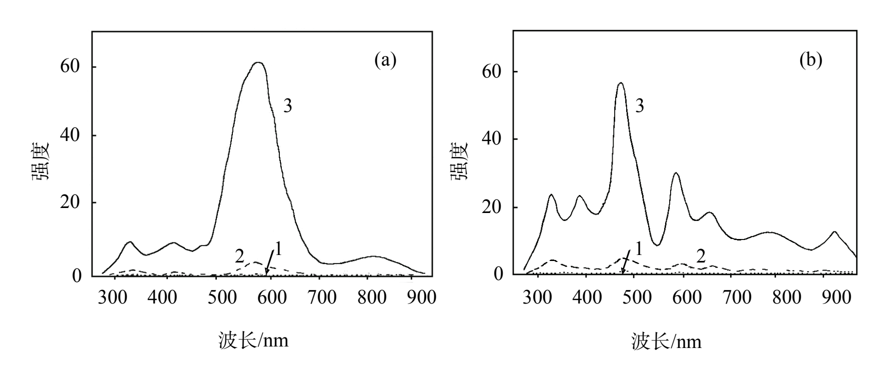


图 4-2-1　共振瑞利散射谱: (a) Se(IV)-I^--CV 体系，1:CV，2: I^--CV，3: Se(IV)-I^--CV. CV，I^-和 Se(IV)的浓度分别为 7.4×10^{-5}mol/L，0.036 mol/L，8ng/mL; (b)Se(IV)- I^--MG 体系，1:MG，2: I^--MG，3: Se(IV)- I^--MG. MG，I^-和 Se(IV)的浓度分别为 6.4×10^{-5} mol/L，0.036 mol/L，8ng/mL [16].

表 4-2-1　几种离子缔合配合物的共振瑞利散射谱

染料	RSS 峰位/nm	最强 RSS 峰位/nm
结晶紫(CV)	330，410，575*，800	“*”–575
乙基紫(EV)	325，375，575*，800	“*”–575
孔雀绿(MG)	335，400，473*，595，660，800，940	“*”–473
煌绿(BG)	335，400，475*，590，660，800，940	“*”–473
碘绿(IG)	335，400，473*，595，660，795，940	“*”–473

4.3　超瑞利散射

4.3.1　超瑞利散射分类

如图 4-3-1 所示，(a)是常规的瑞利散射能级图，(b)是第一超瑞利散射(称为超

瑞利散射)能级图，(c)是第二超瑞利散射的能级图. 图中 i 和 f 分别表示初态和终态的能级，e 表示激发态的能级，ω_i 和 ω_f 分别是入射光和散射光的频率. 图 4-3-1(b)说明当频率为 ω_i 的单色光入射在介质上时，散射辐射以 $\omega_s = 2\omega_i$ 的频率在所有的方向散射光. 这就是第一超瑞利散射. (c)则以 $\omega_s = 3\omega_i$ 的频率在所有的方向散射光，即称为第二超瑞利散射. 第一超瑞利散射过程中，n_1 个光子(每个具有能量 $\hbar\omega_1$)，与分子系统(初态能量 E_i)相互作用，使得两个光子湮没，产生一个新的能量为 $\hbar\omega_s$ 的光子，分子系统跃迁到能量为 E_f 的终态. 整个系统的辐射是由能量为 $\hbar\omega_1$ 的 n_1-2 个光子和能量为 $\hbar\omega_s$ 的光子构成，因而能量守恒要求 $E_{fi}= \hbar(2\omega_1-\omega_s)$，或者 $\omega_s = 2\omega_1-\omega_{fi}$. 然而 $\hbar\omega_1$ 或者 $2\hbar\omega_1$ 均不对应于分子系统的跃迁能. 整个相互作用涉及描述 f = i 的三光子超瑞利散射过程. 同样在分析第二超瑞利散射时，入射辐射和分子系统的相互作用涉及三个入射光子(每个光子的能量为 $\hbar\omega_1$)和一个散射光子 ω_s 的四光子过程. 相应的能量守恒要求 $E_{fi}= \hbar(3\omega_1-\omega_s)$，或者 $\omega_s = 3\omega_1-\omega_{fi}$. 当 f = i 时，属于涉及四光子的第二超瑞利散射过程. 显然第一和第二超瑞利散射属于非线性的瑞利散射，当 $\hbar\omega_1$，$2\hbar\omega_1$ 和 $3\hbar\omega_1$ 趋近分子的电子跃迁能量时，则出现共振增强效应.

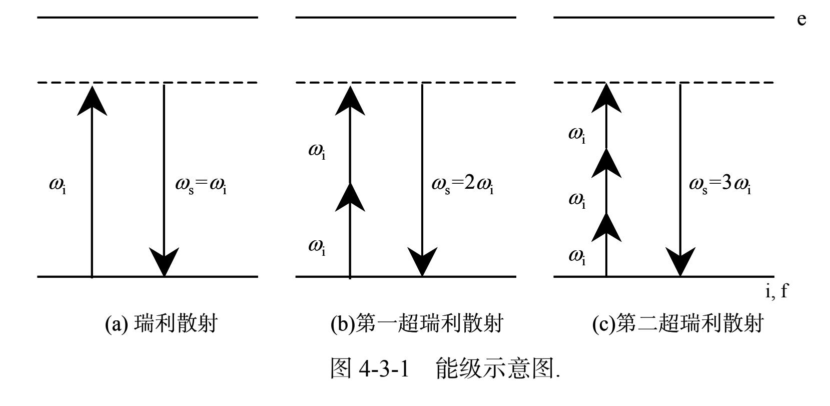


图 4-3-1　能级示意图.

超瑞利散射强度可以表示为[17]

$$I_{2\omega} = g(N_s\beta_s^2 + N_c\beta_c^2)\mathrm{e}^{-N_c A_c} I_\omega^2 \tag{4.3.1}$$

其中 g 是由仪器确定的几何因子，N 是粒子数密度，β 是第一超极化率，I_ω 是基波强度，因子 $\mathrm{e}^{-N_c A_c}$ 考虑了二次谐波波长的吸收. A_c 是溶质吸收和样品池中通光长度的乘积.下标 s 和 c 分别表示溶剂和溶质.

二阶非线性光学性质的一个重要参量是第一超极化率β. 通常测量β 的方法是电场诱导的二次倍频产生，采用超瑞利散射技术对其进行测量[16]. 超瑞利散射不仅可以测量极性分子，而且可以测量非极性分子包括离子型分子的第一超极化

率β. 去极化的超瑞利散射还可以测量单个张量元[18]. 而电场诱导的二次倍频产生方法只能测量β在分子偶极矩方向投影的分量. 电场诱导的二次倍频产生是相干过程，超瑞利散射和荧光过程均是非相干过程. 不能在空间上区分分子由多光子吸收诱发的瑞利散射和荧光过程. 多光子荧光的贡献能够引起过高的超瑞利散射β值[24].

4.3.2　时间分辨飞秒超瑞利散射

为了克服上述多光子荧光的贡献能够引起过高的超瑞利散射β值这一问题[19]，可以采用时间分辨超瑞利散射，在时间上区分超瑞利散射和荧光这两个过程. 采用 Q 开关的 Nd:YAG 激光器能产生 10 ns 的激光脉冲(重复率为 10 Hz，峰值功率达 1 MW)，建立纳秒超瑞利散射系统. 为了具有足够的时间分辨率鉴别它们，需要用更短的脉冲. 因此采用锁模 Ti:YAG 激光器，建立飞秒(fs)超瑞利散射的实验系统(图 4-3-2). 该系统的基波波长 900 nm，可产生 80 fs 脉冲，重复率 82 MHz，

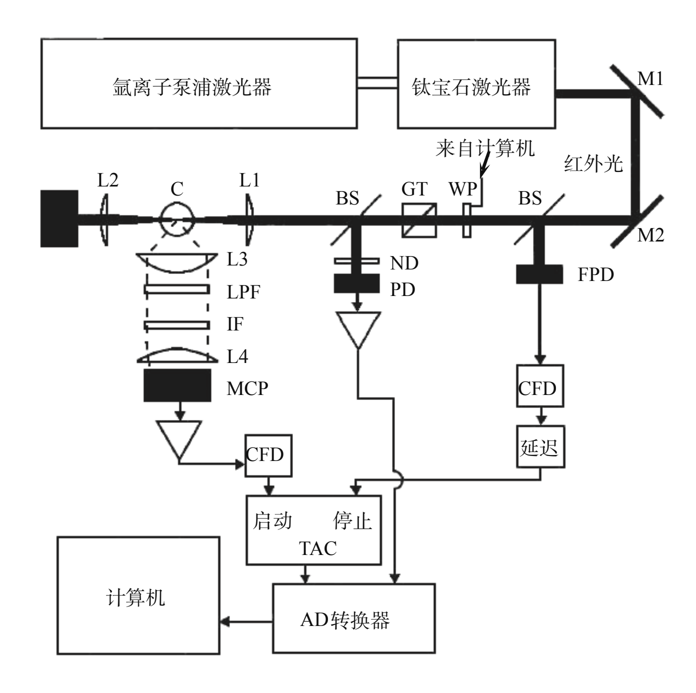


图 4-3-2　时间分辨飞秒超瑞利散射实验系统: 采用了时间相关单光子计数技术. M1-M2 平面反射镜，BS 分束器，WP 半波片，GT 格兰-泰勒棱镜，L1−L2 聚焦透镜，C 样品池，L3−L4 收集透镜，LPF 低通滤波器，IF 干涉滤波器(450 nm)，MCP 微通道板光电倍增管，CFD 常比例鉴频器，TAC 时间-振幅转换器，ND 中性密度滤波器，PD 光电二极管，FPD 快速光电二极管[20].

平均功率 0.5~1W(峰值功率 100 kW)，短脉冲相应的谱宽度 15 nm. 为避免加宽脉冲，激光束在聚焦待测溶液的柱型样品池前尽可能少通过光学补偿元件. 基波功率通过计算机控制的旋转半波片 WP 进行调节，平均的激光束功率由积分光电二极管予以监测. 散射信号由高数值孔径的透镜 L3 收集，瑞利散射红外光由低通滤波器 LPF 滤掉，由干涉滤波器 IF(中心波长 450 nm，透射带宽 10 nm)检测二次倍频信号，去掉绝大部分荧光. 光信号通过透镜 L4 进入快速的微通道板光电倍增管 MCP 转换成电信号. 荧光寿命的测量采用时间相关单光子计数方法[21]. 这一技术的核心部分是如图 4-3-2 所示的时间-振幅转换器 TAC (EG&G Ortec 566 型). 它由来自 MCP 的脉冲打开，由来自监视激光脉冲的快速光电二极管的脉冲关闭. 常比例鉴频器去掉脉冲振幅起伏的影响. TAC 将开始到达的脉冲和终止脉冲之间的时间差转换成电压，然后通过 A/D 转换器送入计算机处理. 使用 MCP 脉冲的目的是 TAC 只在检测 MCP 上的光子时打开，因而尽可能减小它的停滞时间. 该系统的响应函数的半高宽 80 ps，足以区分瞬时超瑞利散射和具有寿命为纳秒时间尺度的荧光.

4.3.3　玻色-爱因斯坦凝聚的超辐射瑞利散射

超辐射鉴于有可能产生玻色-爱因斯坦凝聚而引起了人们的研究兴趣. 钠原子的超辐射瑞利散射首先观察到了玻色-爱因斯坦凝聚，即原子系统的相干态[22]. 在激光激发下，超瑞利散射辐射沿着最大凝聚方向，比通常的非协作散射强得多. 钠原子的玻色-爱因斯坦凝聚是在磁阱中通过激光制冷完成的. 钠原子处于基态的超结构态 $3S_{1/2}$，(F=1). 磁阱是一个扩展形式(直径为 20 μm，长为 200 μm). 磁阱中的原子数 N~10^7. 样品由一个激光脉冲(激光辐射强度 1~100 mW/cm^2，脉冲宽度 10~800 μs)照射，激光束与样品轴垂直穿过凝聚物质. 钠原子从 $3S_{1/2}$(F=1)跃迁到 $3P_{3/2}$(F=0，1，2)，频率移动了 1.7 GHz，跃迁波长是 589 nm 的红光. 当激光辐照后，磁阱立即关闭，原子的空间位置由共振探针束(20~50 ms)记录下照片. 这样系统通过激光和蒸发冷却不仅可以研究散射辐射的强度，而且可以研究与激光、散射光子相互作用的原子的动量分布.

非相干瑞利散射是由单个原子引起的散射，是在原子散射场对其他原子的影响被忽略下的结果. 处理非相干散射归结于解一个单原子散射的问题. 气体的非相干瑞利散射是由局域分子浓度的起伏引起的. 玻色-爱因斯坦凝聚情形则是因粒子密度分布的量子起伏的结果. 如果原子的散射场对其他原子的影响考虑进去，光散射就不是单个原子的散射过程，相干瑞利散射则朝正向散射，参与相干散射的原子不改变它的动量，保持在玻色-爱因斯坦凝聚态. 在玻色-爱因斯坦凝聚的条件下，这些效应发生在原子的“相记忆保持”即原子态相干，具有超辐射特性. 在多原子系统的光散射，起初所有的原子处在相同的电子态，平移运动动量几乎为

零，因而处于磁谐振阱中的原子零点振动能量可以忽略. 入射激光辐射和原子的一个电子跃迁产生准共振. 因此每个原子被处理为两能级系统. 原子不但由自身电子态表征而且由平移运动态表征. 原子和辐射的相互作用由选择定则决定，遵循动量守恒定律.

图 4-3-3(a)给出了相干原子云的照片，当磁阱关闭时，由动量决定的原子进一步运动获得这样的踪迹. 这是描述非零动量的相干原子态的超辐射瑞利光散射. (b)列出了在超辐射瑞利散射中相干原子态之间的有关跃迁. (c)跃迁相关的原子本征态. 这些态和两个场，外加激光场(E_L)和沿凝聚方向的散射场(E^+，E^-)之间产生相互作用，散射场从两个相反的方向传播. 与外加场相互作用的态：1↔3，2↔5；与 E^-相互作用的态：3↔2，5↔7，6↔8；与 E^+相互作用的态：3↔4，5↔8，6↔9. 其中原子的基态和激发态分别由下标 a，b 标注. 在超辐射瑞利散射中，玻色-爱因斯坦凝聚的原子浓度：N_0=10^{14}/cm^3；激光束电场振幅：E_0=1~10 V/cm(由 E=27.46$(I_0)^{1/2}$估算得到)，$I_0 = cE_0^2/(8\pi)$ (W/cm^2)；跃迁电偶极矩：$d \approx 10^{-17}$ 静电单位；解谐频率$\Delta = 21.7$ GHz $\approx 10^{10}\mathrm{s}^{-1}$；跃迁的辐射宽度$\gamma=10^8$ s^{-1} ($\gamma = 4(2\pi)^3 d^2/(3\hbar\lambda^3)$)；超辐射时间$\tau_R = 10^{-11}$s ($=2\pi/(\gamma N_0 \lambda^2 L)$)，$L$ 是磁阱长度.

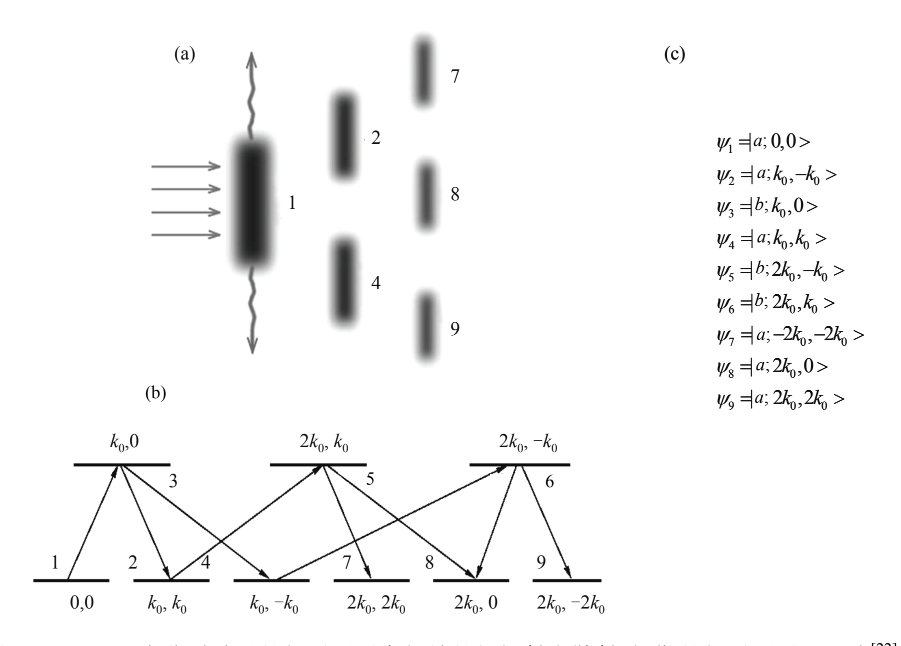


图 4-3-3　(a)具有非零动量的相干原子态相关的超辐射光散射,初期的相干原子云照片[22]，(b)超辐射瑞利散射期间相干原子态之间的跃迁[23]，(c)原子跃迁相应的本征态.

4.4　受激瑞利散射

瑞利散射涉及光通过非传播的熵或者热起伏的传播过程，这些起伏产生折射率的空间变化，因而产生光散射. 当入射光足够强时，出现受激瑞利散射.

受激瑞利散射分为几种类型: 一是受激电致伸缩瑞利散射，散射过程中的热起伏是间接产生的，即由于电致伸缩密度起伏的结果，因而这一过程相当弱. 二是受激热瑞利散射，散射中热起伏是由光吸收直接产生的，因而受激热瑞利散射的增益很大. 三是受激瑞利翼散射, 由各向异性分子的取向起伏引起的散射. 四是受激电致热瑞利散射，即通过电场和温度的直接耦合引起的受激瑞利散射. 然而这种效应在许多情况下很弱，可忽略不计. 与受激热瑞利散射和受激瑞利翼散射两项相比，受激电致伸缩瑞利散射不容易产生. 早期在气体和液体中观察到的纯受激瑞利散射，实际上有可能混有电致伸缩受激瑞利散射部分，甚至包含受激布里渊散射部分. 采用受激瑞利增益光谱仪，则能分离出其他相关的受激瑞利散射谱，清楚记录电致伸缩受激瑞利散射及其相关的线型.

受激瑞利增益光谱仪中散射光的放大或者增益是通过一个强脉冲激发产生的，而由另一个探测激光脉冲检测. 检测脉冲束增益的谱变化则由复洛伦兹函数的虚部确定[24]

$$g_{\mathrm{m}}=[g_{\mathrm{m}}^{\mathrm{a}}-g_{\mathrm{m}}^{\mathrm{e}}]\frac{4\nu/\Gamma_{\mathrm{R}}}{1+\left(\dfrac{2\nu}{\Gamma_{\mathrm{R}}}\right)^{2}} \tag{4.4.1}$$

其中Γ_{R} 是自发瑞利散射线宽， $g_{\mathrm{m}}^{\mathrm{a}}$ 和 $g_{\mathrm{m}}^{\mathrm{e}}$ 分别是电致伸缩和吸收增益因子的最大值，$\nu=\nu_{\mathrm{s}}-\nu_{\mathrm{p}}$ 是频率为ν_{s}的探测束(或者散射束)和频率为ν_{p}的泵浦束的差值.

图4-4-1是受激瑞利散射实验装置系统. 泵浦光来自注入种子单模Nd:YAG激光器的1064 nm 激发线，脉冲频率10 Hz，持续期29 ns，具有傅里叶变换的谱带宽15 MHz. 探测光是可调谐单模二极管激光器, 50 ms持续期下带宽小于300 kHz. 图中结构的空间滤波器用于抑制高阶横向空间模，并且它与两个光隔离器一起阻挡泵浦束进入可调激光器的谐振腔，否则会使探测束的频率和幅度产生起伏. 泵浦光和探测光呈 180° 相对聚焦于样品池以获得最佳增益信号，它们的聚焦束斑的尺寸分别为385nm 和 260μm($1/e^{2}$ 的束半径). 带有一个互阻抗放大器的 InGaAs 光电二极管检测信号. 输出信号由偏振 T 型分成两路，一路是高频，29ns 脉冲的增益信号，另一路是低频信号检测探测束的功率. 热电能量检测器测量 Nd:YAG 激光器的能量. 检测到的信号通过探测束和泵浦束功率分配以补偿激光功率的起伏.

快速的硅检测器用于测量泵浦束的脉冲持续期. 种子激光束和探测激光束汇合在 InGaAs 光电二极管上，直接测量两激光器之间的相对频率，以测定瑞利峰. 探测的波长则由波长计进行测量. 我们知道瑞利散射的时间常数比激光脉冲宽度长，瞬态效应显得相对重要. 为了去掉测量时间积分增益信号的瞬态效应的影响，测量系统采用了在受激布里渊散射中使用的技术[25]，受激电致伸缩和热瑞利散射用瞬态表示，沿用受激布里渊散射的分析，则时间积分增益信号谱给激光的卷积和瑞利线型提供了简单的测量.

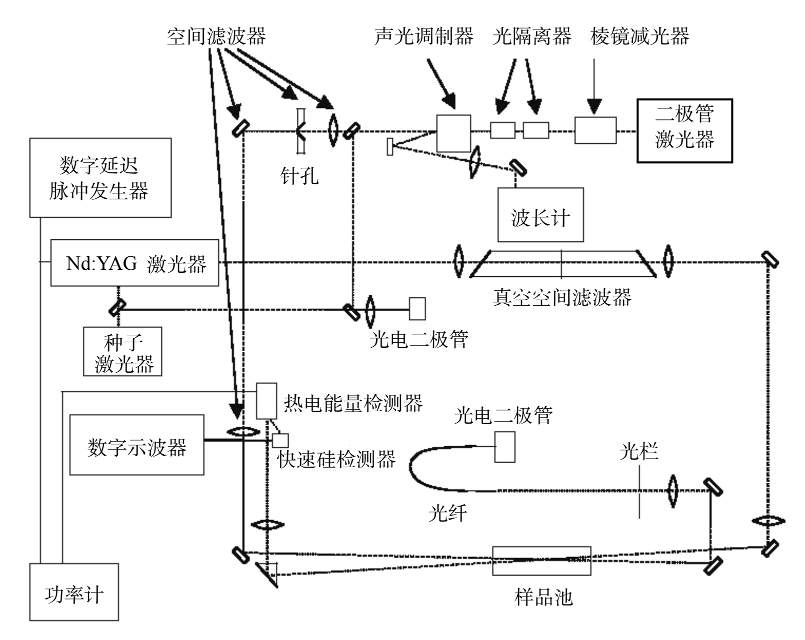


图 4-4-1　受激瑞利增益光谱仪实验系统，虚线表示光束行进方向[26].

纯氟利昂和掺有不同乙醇浓度的氟利昂溶液的增益信号和探测-泵浦频率关系示于图 4-4-2. 加乙醇的目的是因为乙醇具有中等的吸收. 图中实线表示测量值，虚线表示拟合方程(4-4-1)的结果. 对于纯氟利昂 113，实验与理论拟合得很好. 当加入 0.1% 乙醇后，增益信号没有显示出瑞利峰，拟合曲线呈平坦的线型，测量的增益信号的微小变化是来自散射泵浦束的外差信号. 将乙醇量增加一倍，增益信号的高度与纯的氟利昂的相同，但是结果正好颠倒. 说明适当加入吸收材料，电致伸缩受激瑞利散射可转变为受激热瑞利散射. 适量的吸收材料加入使电致伸缩受激瑞利散射和受激热瑞利散射两者抵消，不产生受激瑞利散射，对于氟利昂，0.00012 cm^{-1} 的吸收系数足以抵消电致伸缩贡献.

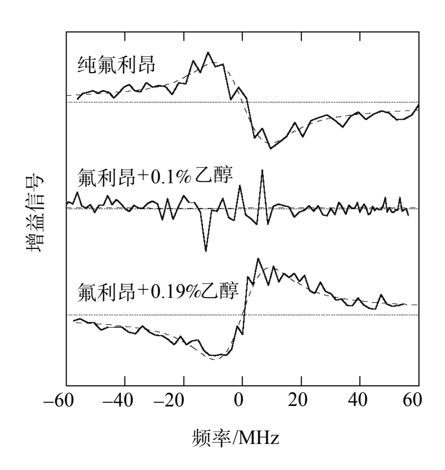


图 4-4-2　纯氟利昂和掺不同浓度乙醇的氟利昂测量的受激瑞利增益信号[26].

4.5　米散射理论

4.5.1　单粒子的米散射

在第 1 章我们简要地介绍光的弹性散射(瑞利散射和米散射). 如果散射粒子的尺寸小于入射光的波长，则归入瑞利散射的范畴，如果散射粒子的尺寸等于或者大于入射光的波长，则属于米散射的研究领域. 我们可以将这两类散射准则简单表示为，瑞利散射满足$\alpha \ll 1$以及米散射满足$|m|\alpha \ll 1$，其中α是无量纲参量,

$$\alpha = \frac{2\pi a}{\lambda} \tag{4.5.1}$$

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{m_0} \tag{4.5.2}$$

其中 a 是散射粒子的半径，λ是相对散射波长，λ_0是真空入射波长，m 是介质球的折射率，m_0 是球周围介质的折射率.

在研究单粒子的米散射时, 我们将粒子考虑成一个球形粒子. 图 4-6-1 给出了介质球的米散射几何组态. 其中标出了球的折射率是 m, 散射角ϕ和θ. 对于周围介质是空气的情形，m_0=1，只要知道构成粒子的材料的折射率即可以进行计算；如果构成粒子的材料具有配位的化学成分，则计算中必须在一定波长下计及有效折射率. 介质球的折射率 m 可以表示为如下的复数：

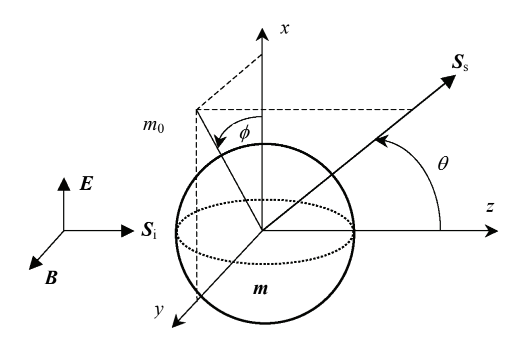


图 4-5-1　介质球的米散射几何组态.

$$m = n + \mathrm{i}\kappa \tag{4.5.3}$$

这里 n 是光的折射率，即真空中的光速被介质中的光速相除. 复折射率的数量级为$|m| = (n^2 + \kappa^2)^{1/2}$. 复数的虚部表示与吸收有关. 它们具有如下关系：

$$\alpha = \frac{\pi\kappa}{\lambda} \tag{4.5.4}$$

相对于入射光和散射光确定的散射平面，散射辐射的垂直和水平分量可以表示为

$$I_\phi = I_0 \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} I_1 \sin^2\phi \tag{4.5.5}$$

$$I_\theta = I_0 \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} I_2 \cos^2\phi \tag{4.5.6}$$

其中 I_0 是入射光强度，I_1 和 I_2 具有下列关系：

$$I_1 = \left|\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)}[a_n \pi_n(\cos\theta) + b_n \tau_n(\cos\theta)]\right|^2 \tag{4.5.7}$$

$$I_2 = \left|\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)}[a_n \tau_n(\cos\theta) + b_n \pi_n(\cos\theta)]\right|^2 \tag{4.5.8}$$

式(4.5.7)和(4.5.8)中散射角有关的函数π_n和τ_n是勒让德多项式

$$\pi_n(\cos\theta) = \frac{\mathrm{P}_n^{(1)}(\cos\theta)}{\sin\theta} \tag{4.5.9}$$

$$\tau_n(\cos\theta)=\frac{\mathrm{d}\,\mathrm{P}_n^{(1)}(\cos\theta)}{\mathrm{d}\theta} \tag{4.5.10}$$

参量 a_n 和 b_n 定义为

$$a_n=\frac{\psi_n(\alpha)\psi_n'(m\alpha)-m\psi_n(m\alpha)\psi_n'(\alpha)}{\xi(\alpha)\psi_n'(m\alpha)-m\psi_n(m\alpha)\xi_n'(\alpha)} \tag{4.5.11}$$

$$b_n=\frac{m\psi_n(\alpha)\psi_n'(m\alpha)-\psi_n(m\alpha)\psi_n'(\alpha)}{m\xi(\alpha)\psi_n'(m\alpha)-\psi_n(m\alpha)\xi_n'(\alpha)} \tag{4.5.12}$$

由式(4.5.1)和(4.5.2)，尺寸参量有

$$\alpha=\frac{2\pi am_0}{\lambda_0} \tag{4.5.13}$$

黎卡蒂-贝塞尔(Ricatti-Bessel)函数ψ和ξ由第一类 $\mathrm{J}_{n+1/2}(z)$的半整数阶贝塞尔函数表示

$$\psi_n(z)=\left(\frac{\pi z}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{J}_{n+1/2}(z) \tag{4.5.14}$$

$$\xi_n(z)=\left(\frac{\pi z}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{H}_{n-1/2}(z)=\psi_n(z)+\mathrm{i}X_n(z) \tag{4.5.15}$$

这里 $\mathrm{H}^{(2)}{}_{n+1/2}(z)$是第二类半整数阶汉克尔函数，参量 X_n 是由第二类 $\mathrm{Y}_{n+1/2}(z)$半整数阶汉克尔函数确定的，即

$$X_n(z)=-\left(\frac{\pi z}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{Y}_{n+1/2}(z) \tag{4.5.16}$$

极化有关的微分散射截面分量为

$$\sigma_{\mathrm{VV}}=\frac{\lambda^2}{4\pi^2}I_1 \tag{4.5.17}$$

$$\sigma_{\mathrm{HH}}=\frac{\lambda^2}{4\pi^2}I_2 \tag{4.5.18}$$

散射截面的下标 VV 表示相对于散射平面的入射光的偏振方向和散射光的偏振方

向沿垂直方向，下标 HH 表示相对于散射平面的入射光的偏振方向和散射光的偏振方向沿水平方向. 对于入射光不偏振的情形，由式(4.5.7)，(4.5.8)，(4.5.17)和(4.5.18)可得到总的散射截面

$$\sigma_{\mathrm{T}} = \frac{\lambda^2}{8\pi^2}(I_1 + I_2) \tag{4.5.19}$$

因而获得散射强度的分量

$$I_{\mathrm{VV}} = I_0 \frac{1}{r^2} \sigma_{\mathrm{VV}} \sin^2 \phi \tag{4.5.20}$$

$$I_{\mathrm{HH}} = I_0 \frac{1}{r^2} \sigma_{\mathrm{HH}} \cos^2 \phi \tag{4.5.21}$$

$$I_{\mathrm{T}} = I_0 \frac{1}{r^2} \sigma_{\mathrm{T}} \tag{4.5.22}$$

4.5.2　任意形状粒子的米散射

对于任意形状的粒子，必须考虑粒子所有各点的散射电磁场(称作内场)以及均匀介质各点的散射场. 实际的米理论是考虑离粒子较远地点的远场区的米散射. 散射场的水平和垂直分量有关的波矢方程有

$$\begin{bmatrix} E_{\mathrm{H}}^{\mathrm{s}} \\ E_{\mathrm{V}}^{\mathrm{s}} \end{bmatrix} = \frac{\exp(-kr + \mathrm{i}kz)}{\mathrm{i}kr} \begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\mathrm{H}}^{\mathrm{i}} \\ E_{\mathrm{V}}^{\mathrm{i}} \end{bmatrix} \tag{4.5.23}$$

其中 $E_{\mathrm{H}}^{\mathrm{i}}$ 和 $E_{\mathrm{V}}^{\mathrm{i}}$ 分别是入射场的水平和垂直分量，二阶矩阵 $\begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix}$ 称作散射角有关的量纲为一的振幅散射矩阵. 米散射的振幅为

$$S_1(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \pi_n \cos\theta + b_n \tau_n \cos\theta] \tag{4.5.24}$$

$$S_2(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [b_n \pi_n \cos\theta + a_n \tau_n \cos\theta] \tag{4.5.25}$$

$$S_3(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [c_n \pi_n \cos\theta + d_n \tau_n \cos\theta] \tag{4.5.26}$$

$$S_4(\theta)=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2n+1}{n(n+1)}[d_n\pi_n\cos\theta+c_n\tau_n\cos\theta] \tag{4.5.27}$$

其中 π_n 和 τ_n 是米散射角度函数，具有如下的表示式：

$$\pi_n\cos\theta=\frac{1}{\sin\theta}\mathrm{P}_n^l\cos\theta \tag{4.5.28}$$

$$\tau_n\cos\theta=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\mathrm{P}_n^l\cos\theta \tag{4.5.29}$$

这里 P_n^l 是勒让德多项式.

辐射场有关的斯托克斯参量{I，Q，U，V}与入射场有关的斯托克斯参量{I_0，Q_0，U_0，V_0}以及散射相函数矩阵 $P(\cos\theta)$之间具有如下关系：

$$\begin{bmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{bmatrix}=\frac{\sigma_{\mathrm{s}}}{4\pi r^2}P\begin{bmatrix} I_0 \\ Q_0 \\ U_0 \\ V_0 \end{bmatrix} \tag{4.5.30}$$

其中散射相函数矩阵 $P(\cos\theta)$的矩阵表示为

$$P(\cos\theta)=\begin{bmatrix} P_{11} & P_{21} & 0 & 0 \\ P_{12} & P_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & P_{33} & -P_{43} \\ 0 & 0 & P_{34} & P_{44} \end{bmatrix} \tag{4.5.31}$$

该矩阵元中 $P_{21}=P_{12}$，$P_{43}=P_{34}$.

米散射中，粒子的消光截面

$$\sigma_{\mathrm{e}}=\frac{4\pi}{k^2}\mathrm{Re}[S(0^{\circ})] \tag{4.5.32}$$

其中 $S(0°)$表示正向散射($\theta=0°$)，由方程(4.5.24)~(4.5.27)得到

$$S_1(0^{\circ})=S_2(0^{\circ})=\frac{1}{2}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)(a_n+b_n) \tag{4.5.33}$$

$$S_3(0^{\circ})=S_4(0^{\circ})=\frac{1}{2}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)(c_n+d_n) \tag{4.5.34}$$

散射效率，消光效率和吸收效率定义为

$$\eta_{\mathrm{s}} = \frac{\sigma_{\mathrm{s}}}{\pi r^2}, \quad \eta_{\mathrm{e}} = \frac{\sigma_{\mathrm{e}}}{\pi r^2}, \quad \eta_{\mathrm{a}} = \frac{\sigma_{\mathrm{a}}}{\pi r^2} \tag{4.5.35}$$

这里σ_{s}，σ_{e}，σ_{a}分别是散射截面，消光截面和吸收截面. πr^2 是投影到垂直于入射光的平面的粒子面积.

从米散射振幅关系，可以推导出如下米散射因子即散射效率η_{s}，消光效率η_{e}以及计算得到的吸收效率η_{a}：

$$\eta_{\mathrm{s}} = \frac{2}{x^2}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)[|a_n|^2+|b_n|^2+|c_n|^2+|d_n|^2] \tag{4.5.36}$$

$$\eta_{\mathrm{e}} = \frac{2}{x^2}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)\operatorname{Re}(a_n+b_n+c_n+d_n) \tag{4.5.37}$$

$$\eta_{\mathrm{a}} = \eta_{\mathrm{e}} - \eta_{\mathrm{s}} \tag{4.5.38}$$

在米散射理论下，不考虑吸收对四个不同的复折射率下的粒子计算了消光系数，随复折射率虚部的增加，消光系数振幅下降. 显然在瑞利极限下(即粒子的线度<<入射波长)，消光系数是比较小的，η_{e}和尺寸参量 x^4 呈比例；当粒子的尺度和入射波长相近时，得到了最大的消光系数；当尺寸趋近几何极限∞时，消光系数接近于 2.

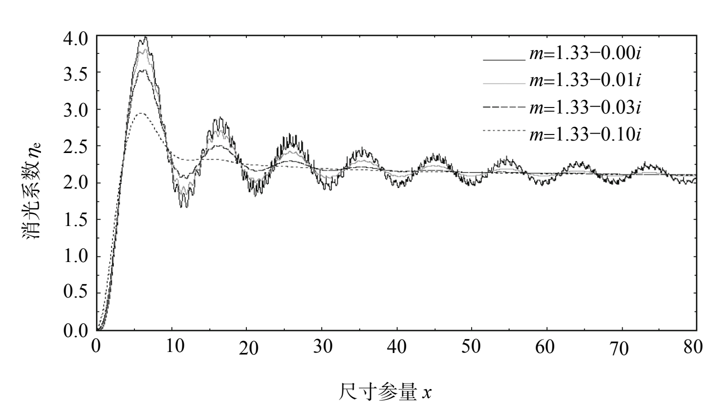


图 4-5-2　几个不同折射率下米散射理论计算的消光系数.

4.5.3　球形粒子分布系综米散射光学性质

对于具有粒子尺寸分布 $N(r)$的粒子系综，消光系数，散射系数和吸收系数(单位是长度的倒数)可以由如下的积分表示:

$$\kappa_{\mathrm{e}} = \int_{r_1}^{r_2} \sigma_{\mathrm{e}}(r) N(r) \mathrm{d}r = \int_{r_1}^{r_2} \pi r^2 \eta_{\mathrm{e}}(r) N(r) \mathrm{d}r \tag{4.5.39}$$

$$\kappa_{\mathrm{s}} = \int_{r_1}^{r_2} \sigma_{\mathrm{s}}(r) N(r) \mathrm{d}r = \int_{r_1}^{r_2} \pi r^2 \eta_{\mathrm{s}}(r) N(r) \mathrm{d}r \tag{4.5.40}$$

$$\kappa_{\mathrm{a}} = \int_{r_1}^{r_2} \sigma_{\mathrm{a}}(r) N(r) \mathrm{d}r = \int_{r_1}^{r_2} \pi r^2 \eta_{\mathrm{a}}(r) N(r) \mathrm{d}r \tag{4.5.41}$$

其中σ_{e}，σ_s 和σ_{a} 分别是消光截面，散射截面和吸收截面. 而η_{e}，η_{s} 和η_{a} 分别是消光效率，散射效率和吸收效率.

单散射率是指单次散射过程中散射的光的百分比，定义为

$$\omega_0 = \frac{\kappa_{\mathrm{s}}}{\kappa_{\mathrm{e}}} \tag{4.5.42}$$

没有吸收，守恒散射时$\omega_0=1$；没有散射时$\omega_0=0$

由粒子尺寸分布函数表征的粒子散射相函数有

$$P(\Theta) = r \frac{\int_{r_1}^{r_2} P(\Theta, r) \sigma_{\mathrm{s}} N(r) \mathrm{d}r}{\int_{r_1}^{r_2} \sigma_{\mathrm{s}} N(r) \mathrm{d}r} \tag{4.5.43}$$

图 4-5-3 给出了云中水滴、气溶胶和分子在入射波长等于 500nm 的激光照射下得到的相函数 $P(\Theta)$对散射角度Θ的依赖关系. 可以看出，水滴和气溶胶的相函数随散射角的增加逐渐减小，而分子的 $P(\Theta)$~Θ呈现平坦的变化关系，在任何Θ角度下约等于 1.

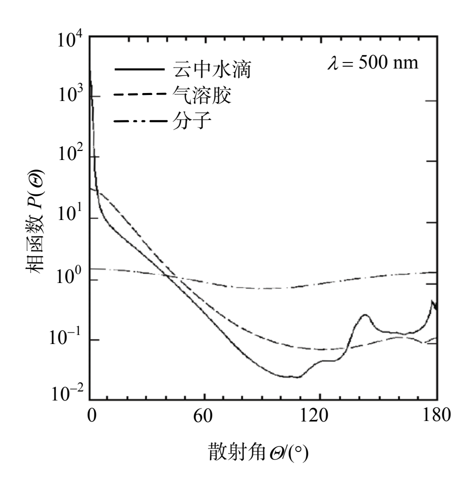


图 4-5-3　米散射粒子相函数的散射角依赖关系.

4.6　时间分辨表面波米散射

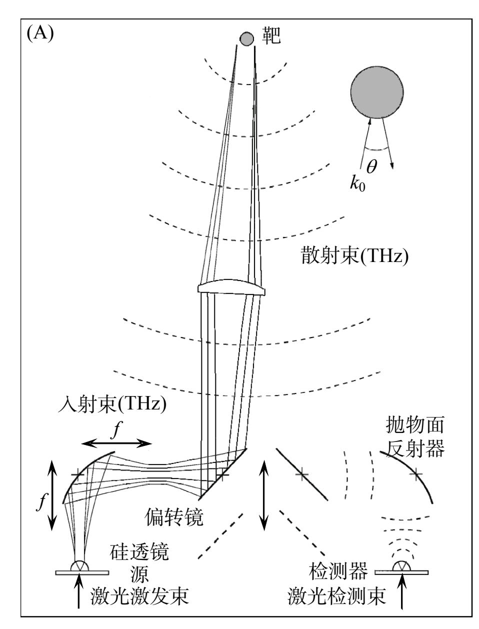
彩虹的奇异光学效应是由于背向散射辐射增强. 悬浮的水滴被太阳光照射出现彩色的同心环，飞机在云层上空飞翔时看到的阴影，这些是与米散射有关的相当有趣的自然现象. 研究介质球的散射有多种方法，理论上采用的方法对频域和时域进行计算[27,28]. 实验上在雷达和光频范围开展的研究较少. 米散射理论在频域提供了精确解，然而难以确定观察到的特性的物理机制. 时域测量能够给出物理上的解释，这是因为散射中心及其散射机制可以通过散射脉冲的到达时间予以鉴定[29]. 最近人们采用电子和光电子产生技术构建和检测太赫兹脉冲散射[30,31]，将散射波在时间上予以孤立，对单个的散射机制进行谱分析，在足够高的时间分辨下，分清相关的散射机制.

图 4-6-1 是太赫兹(THz)脉冲测距装置(A)和散射测量和计算的谱图(B). 该系统的电场位于页面内偏振，具有宽的谱带，从 100GHz~2THz(约 3.3~66.7cm^{-1})，适合于研究介质球时间有关的散射. 系统中的靶是半径为 6.35 mm 的氧化铝介质球，介质球的时间有关的散射场是在远场测量的. THz 脉冲光学系统形成平面波激发. 时间分辨的散射电场的分辨率为 0.3 ps，具有高的信噪比，因而可以鉴别来自介质球的脉冲响应是单向发射波、表面波反射波还是轴向散射波. 锁模 Ti 宝石激光器产生的 100fs 的脉冲聚焦在一个直流偏置的共面的传输线结构上，加速光学产生的载流子形成 THz 脉冲. 由蓝宝石上的辐射损伤硅制造的 30μm 偶极子天线用作检测器(载流子寿命为亚皮秒). 入射在偶极子带隙上的光脉冲打开检测器，产生的电流正比于入射 THz 脉冲的偏置. 光门控脉冲的延迟容许测定时间相关 THz 电场. 整个系统的表征可以将靶换成响应与频率无关的 2.5 cm 直径的黄铜球作为参考反射器，球形介质靶的散射电场 E_{m} 和参考铜球的散射场 E_{re} 的比例直接确定靶的复散射函数 $T(\phi,\omega,r)$

$$\frac{E_{\mathrm{m}}(\omega)}{E_{\mathrm{re}}}=T(\phi,\omega,r) \tag{4.6.1}$$

图 4-6-1 (B)中分图(a)是测量 6000 个点(时间分辨率为 50fs)的结果，以改进信噪比. 分图(b)分别显示了 15ps，105ps 和 145ps 附近的谱线的细节，散射电场脉冲的实验结果和由米散射理论计算的结果的比较是在远场近似下进行的. 在检测器上得到频率为ω的散射场振幅可以表示为[32]

$$E_{\mathrm{s}}(\theta,\omega)=E_{\mathrm{i}}(\omega)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}}}{k_0 r}T_{\mathrm{c}}(\theta,\omega) \tag{4.6.2}$$



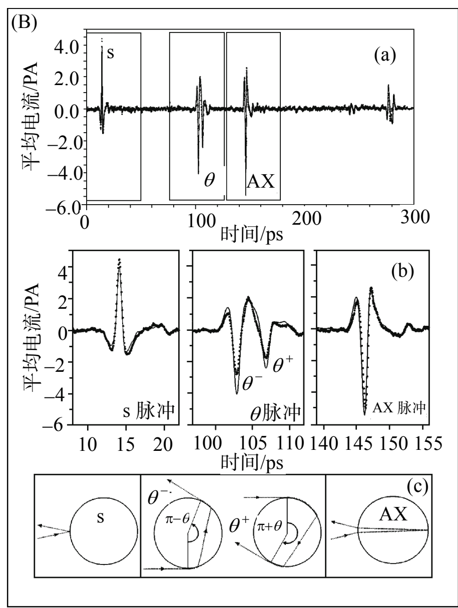


图 4-6-1 (A)太赫兹脉冲测距装置，电场位于图面偏振，(B)中(a)点线是从 6.35 mm 直径的三氧化铝球测量到的散射 THz 脉冲信号，实线是理论计算的脉冲结构，(b)测量的细节和拟合单向散射，表面波和轴向背反射结果，(c)单向反射(S)，表面反射(θ)和轴向背反射(AX)的光学组态[31].

其中 $k_0(=2\pi/\lambda)$是真空波矢. 时域散射脉冲可以通过 $T_c(\theta,\ \omega)$的反快速傅里叶变换乘以参考脉冲散射场 E_{re} 得到. 图 4-6-1(B)分图(a)和(b)中的点线表示实验测量结果，实线表示理论计算的结果；“S”代表从介质球的正前方的单向散射脉冲，“θ”代表由两个空间相隔的脉冲构成的,它是入射脉冲通过介质球引起的表面波散射脉冲. 两个脉冲“θ^+”和“θ^-”之间的时间延迟是因为存在收发分置角($\theta = 11^{\circ}$)产生两个表面波的光程差的缘故. 围绕介质球一个顺时针方向,另一个逆时针方向分别转动$\pi+\theta$ 和$\pi-\theta$ 的弧度. “AX”代表的是由于轴向的背反射，即入射脉冲透过靶后从介质球的后背反射的散射脉冲.

图 4-6-2(a)给出了相应的图 4-6-1(B)的相对振幅-频率测量结果, (a)是测量到的散射振幅谱; (b)是单向反射 S(实线)，表面波散射θ(点线)、轴向背散射(圆圈)以及参考脉冲振幅(虚线，幅度降低了 500 倍)谱；(c)测量的结果拟合理论模型：空心三角型拟合凡·霍斯特模型[33]，虚线拟合几何光学模型[34]，实线拟合米散射理论，点线给出了测量的表面波谱. (c)中的插图示出导致 THz 彩光的不同收发分置角下的相长干涉和相消干涉的图形.

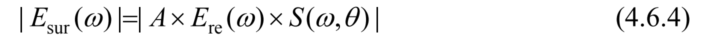
从图 4-6-2(a)可以看出，测量的散射脉冲列的振幅谱十分复杂，频谱中包含各个分量及其机制的相互作用，不可能从频域测量分清单一的散射机制. 与其相对

照，图 4-6-2(b)将随时间慢变化的 S，θ 和 AX 反射谱分别显示了出来. 单向辐射谱，轴向背散射谱与参考谱相似. 当频率增加时单向辐射谱和轴向背散射谱发生交叉，这是由于三氧化铝介质球吸收的关系. 很清楚表面波散射的贡献显示出频率有关的振荡结构.

由局域原理，米散射理论得到表面波的散射系数[35]

$$S(\omega,\theta)=\frac{1}{2}C_2[J_0(u)+J_2(u)]+\frac{1}{2}C_1[J_0(u)-J_2(u)] \tag{4.6.3}$$

这里只考虑掠角入射那些项的贡献. C_1 和 C_2 是常数，对于水(折射率≈1.33)，比值 C_1/C_2 的范围: −1/4~−1/5. $u=2\pi a\theta/\lambda$. 表面波贡献的散射电场振幅等于参考脉冲散射场乘以散射系数和一个经验振幅常量 A，即



$$|E_{\rm sur}(\omega)|=|A\times E_{\rm re}(\omega)\times S(\omega,\theta)| \tag{4.6.4}$$

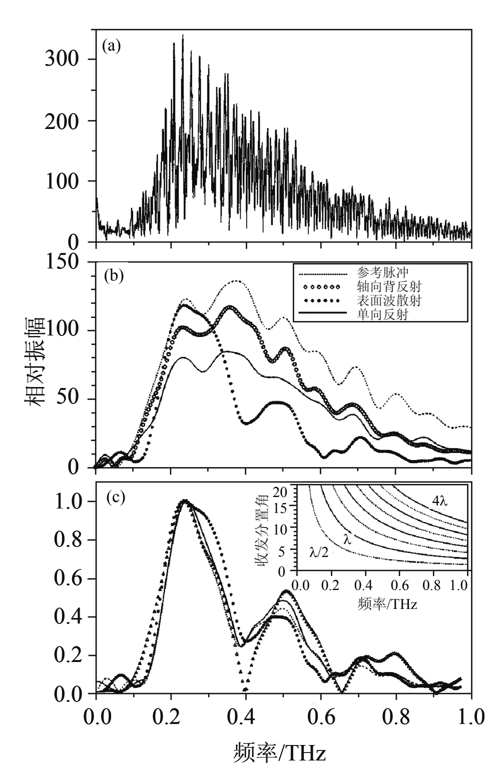


图 4-6-2　相对振幅和频率的依赖关系: (a)测量的散射振幅谱，(b)单向反射，表面波散射，轴向背散射和参考脉冲的振幅谱，(c)几种理论模型拟合和测量表面波谱的比较[31].

单向反射脉冲和表面波散射脉冲间的延迟有[34]

$$\Delta\tau = \frac{1}{c}\{2a + an_{\text{eff}}[(\pi \pm \theta) - 2\gamma] + 2Nna\sin\gamma\} \tag{4.6.5}$$

其中γ是由临界角决定的，$\gamma = \pi/2-\alpha_c$，$\alpha_c = \arcsin(1/n)$. 有效折射率 n_{eff} 确定表面波的速度. 从图 4-6-2(c)，与单向反射参考脉冲比较，表面波波形出现了形状的改变. 这是因为表面波是由两个脉冲θ^+和θ^-构成的，在介质球上具有不同的光程长度 $D_{\pm\theta} = (\pi \pm \theta - 2\gamma)an_{\text{eff}}$ (对于 Al_2O_3 球，θ^+和θ^-波在球表面行进距离分别为 2.66mm 和 1.44 mm). 测量的两波间的时间延迟为 0.4 ps，因而 $n_{\text{eff}} = 0.985\pm0.02$. 两个脉冲振幅上的差异说明存在和表面波有关的损耗和色散.

4.7 瑞利散射和米散射的应用实例

瑞利散射和米散射具有广泛的应用. 瑞利散射在流体动力学和燃烧学方面具有应用前景. 瑞利散射因信号与散射粒子数呈线性比例关系可用于测量密度和密度起伏. 在混合火焰研究中测量燃料在反应流中的混合比. 能定量测量非反应甲烷喷嘴发射的平均浓度场和浓度起伏. 借助具有大的散射截面的分子气体，如氟利昂(氟氯烷)，用单一的高能激光或者紫外激光给出流场影像. 脉冲激光产生的瑞利散射通过大孔径镜子的收集，获得大气密度的雷达分布. 瑞利影像可以观察研究在高速粒子流密度起伏有关的震波和边界层结构. 米散射可以用于研究大气烟雾和雨点以及夜间发光云团的动力学问题，结构多波长瑞利-米散射椭圆仪. 我们以几个实例介绍瑞利散射和米散射的应用.

4.7.1 超声风洞气体团簇的瑞利散射

瑞利散射研究可以获得低速流场的二维、三维分子密度分布图像[36,37]. 近来可以研究超声流场，给出二维流场分布图[38]. 在超声流场中，由于气体通过喷口膨胀引起的冷却效应，一些气体成分凝聚产生团簇[44~47]. 团簇形成的瑞利散射和氮、氧分子的瑞利散射产生干涉，使得解释所得数据产生困难.研究发现瑞利散射取决于滞止温度和滞止压力，不能由理想气体的熵膨胀予以解释.这种明显的差异表明，瑞利散射截面和团簇的尺寸有着强烈的依赖关系.

在美国国家宇航局(NASA)朗雷研究中心的 20 英寸马赫 6 风洞内进行有关实验. 干燥的空气由压力为 4.137 MPa，温度为 555.2 K 的储气瓶提供. 气体由电阻加热. 活性铝土干燥剂在 4.137 MPa 压力下的露点为 232.4 K. 气体入口经圆锥型孔的挡板通入沉降室，出口有屏障挡住. 最大压力达到 3.620 MPa. 瑞利散射测量光源是倍频输出的 Nd:YAG 脉冲激光器，40 cm 焦距的聚焦透镜将 532 nm 绿光会聚到风洞的中心位置. 瑞利信号收集传送至 CCD 摄像机，通过转换卡将视频信

号存入计算机. 由相应的窗口将瑞利-拉曼信号影像送入双单色仪，N_2 分子的 607 cm^{-1} 拉曼谱从瑞利信号中容易分离出来. 拉曼信号由光电倍增管-光电转换器(boxcar)、瞬时数字仪进行数字化处理后存入计算机. 这样能够对 N_2 密度进行单点测量.

由式(4.1.3)可知，瑞利散射截面和散射介质的密度，入射光频率的 4 次方以及和粒子半径的 6 次方呈正比. 测量了瑞利信号在 477 K 滞止温度下的滞止压力关系，斜率的下降说明瑞利信号和滞止压力呈三次方依赖关系，不同于纯分子散射显示的线性关系.

4.7.2　瑞利散射平面多普勒速度仪

分子瑞利散射的散射截面小，为了增加散射截面，需要用高功率激光，或者加长积分时间. 与分子有关的热加宽使得速度的测量相当困难. 当用纳米粒子替代分子作为散射中心，减小了热加宽，能对速度进行测量. 同时可以减低入射照射能量，提高信噪比. 如果这些纳米粒子单色散呈粒子雾，它们能影像流场密度的变化. 测量瑞利信号采用分子滤波器. 其作用有两个: 一是分析瑞利散射光的谱特性获得温度和速度信息; 二是抑制背景光,避免沾污瑞利信号. 使用滤波器可以测量粒子速度，通过干涉技术测量流场. 采用分子滤波器测量粒子速度的装置称作多普勒综合速度计[43]，现在称为平面多普勒速度计[44,45].

粒子雾通常是通过一些凝聚材料，例如水蒸气，二氧化碳或者乙醇等形成的. 超声流通过喷嘴膨胀，温度快速下降导致种子气体(浓度在 1%数量级)凝聚成纳米粒子雾. 它们在通过试验区时可以被观察到. 测量流场有两个方法: 第一个是类似于分子瑞利散射的测量方法，即扫描激光频率，记录透过碘池的散射. 第二个是利用透射率和速度间的比例关系的测量方法，即保持激光频率在所选频率，随速度的变动，光落在碘池截止曲线的 50%的透射点上，由于散射光的多普勒频移，该点的频率变化相应于碘池的透射变化，因而透射率和速度之间呈 1:1 的对应关系. 通过测量强度分布，并将其作为相同流场的没有过滤的影像的参考强度，从而测量速度场. 由于纯的原子或者分子的蒸汽滤波器的截止斜率陡峭，在过滤器达到全透或者强烈吸收以前，只能记录窄的速度范围. 当加入缓冲气体如氮时，滤波器的分布加宽，展宽了速度测量范围. 这样的滤波池具有普适性，可用于超声喷嘴速度场和超声流场的测量. 平面多普勒速度计(PDV)方法已经用于复杂流场的单分量和多分量速度场的测量研究[43~45]，特别适合于研究高速流场的结构和影像混合[47~50].

4.7.3　多波长瑞利-米散射椭圆仪

散射波的偏振态由椭偏角 ψ 和 Δ 表征，$\tan\psi$ 与平行于散射面的场强和垂直于

散射面的场强两者的比率有关，Δ是这两个分量之间的相位差，具有如下关系

$$\tan\psi\exp(\mathrm{i}\Delta)=\frac{E_{\mathrm{s}\|}/E_{\mathrm{i}\|}}{E_{\mathrm{s}\perp}/E_{\mathrm{i}\perp}}=\frac{S_2}{S_1} \tag{4.7.1}$$

其中 $E_{\mathrm{i}\|}$和 $E_{\mathrm{i}\perp}$分别是入射场平行于和垂直于散射面的场分量，$E_{\mathrm{s}\|}$和 $E_{\mathrm{s}\perp}$是散射场平行于和垂直于散射面的场分量．函数 S_1 和 S_2 是矢量谐函数的展开级数，展开系数决定于粒子的折射率 n，周围介质的折射率 n_0，以及粒子的半径 r．因此粒子的半径 r 和折射率可以通过ψ和Δ测量得到．图 4-7-1 给出了计算的椭偏角ψ，Δ和粒径的关系．曲线上的数值是以 nm 为单位的粒径的大小．

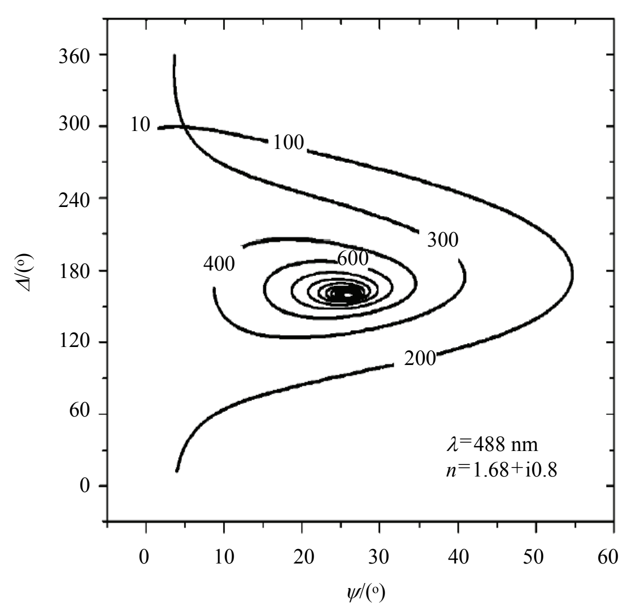


图 4-7-1　椭偏角ψ，Δ和粒径的关系，图中粒径以 nm 为单位[51].

瑞利-米椭圆散射仪实验装置系统示于图 4-7-2．三束入射光：Ar 离子激光器的 488nm 和 514.5nm 线，He−Ne 激光器的 632.8nm 线分别通过 1/2 波片，反射镜，反射透射镜(分束器)，共同进入偏振器．三束具有一定偏振态的入射线进入样品池．散射光的偏振态是通过旋转 1/4 波片，偏振器和旋转干涉滤波片确定的．1/4 波片和干涉滤波片的旋转由计算机控制．样品池的等离子体是在上下平行板电容耦合的反应器中形成的(板的直径 12 cm，间隙 5~10 cm，射频频率 13.56 MHz，耦合等离子体的功率密度 0.025~0.5 W/cm^3)．采用了分散器，标准的三聚氢胺-甲醛(MF)和云母粒子(半径确定)从样品池的顶部引入．等离子体中几纳米以上带有负电的粒子局限于等离子体中，通过鞘势推斥池壁．在下电极处装置一个铜环以形成径

向限制势. 小而轻的粒子集聚在等离子体中，它们的正的等离子体势具有较小的最大值; 重的粒子的悬浮需要鞘边沿加以较强的电场以抵消重力的作用. 这样的系统能够将粒子限制在池中若干小时而没有损失. 光学上激光束与局域粒子保持相互作用. 测试研究用的标准粒子选用单色散的三聚氢胺-甲醛(MF)和硅酸盐材料. 整个系统的时间分辨率通过 1/4 波片的旋转确定为 20 ms. 长期稳定性则由椭偏角 ψ 和 Δ 表征. 散射偏振角 ψ 和 Δ 的精度达到 $\pm 0.5^{\circ}$. 也用云母作为标称粒子测试，这是考虑到它不受等离子体-表面间的相互作用的影响. 从偏振角的分析可以认为云母粒子呈片状构型.

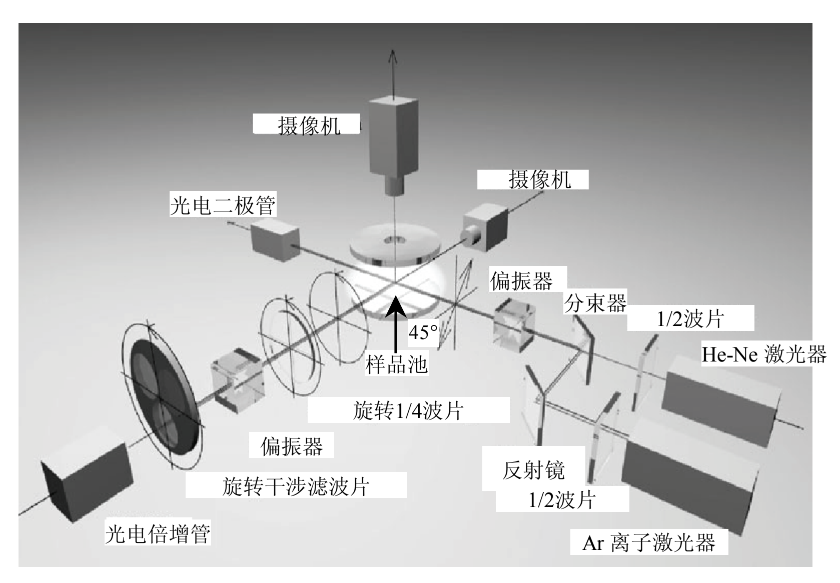


图 4-7-2　瑞利-米椭圆散射仪实验装置系统[51].

4.8　动态光散射

4.8.1　自相关函数

在准弹性光散射情形，激光照射在不均匀的样品上(不均匀性是由散射体如胶体，胶束，声学声子模等引起的)，散射光出现在各个方向，散射频率不变，散射光的强度与散射方向呈函数关系. 动态光散射则在不同方向建立散射光强度与时间的关联.

根据入射波矢 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}$，散射波矢 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}$ 和激发(或声子)波矢 $\boldsymbol{q}$ 之间的矢量三角型关系，考虑到 $\boldsymbol{q}$ 的绝对值很小($|\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}| \approx |\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}|$)，则有

$$|\boldsymbol{q}|=2|\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}|\sin\frac{\theta}{2}=\frac{4\pi n}{\lambda_{\mathrm{i}}}\sin\frac{\theta}{2} \tag{4.8.1}$$

其中λ_{i} 是入射光波长，θ 是散射角即入射光和散射光之间的夹角，n 是粒子的折射率.

在透明介质情形，介电常量由于水动力学模或者胶体粒子，胶束的奇异运动产生如下起伏

$$\varepsilon(r,t)=\langle\varepsilon\rangle+\delta\varepsilon(r,t) \tag{4.8.2}$$

其中$\langle\varepsilon\rangle$表示$\varepsilon$的宏观平均值.

由玻恩近似，麦克斯韦方程给出粒子离开散射中心 r 处的散射场为

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{k}\times(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E})\left(\frac{\varepsilon_0}{\langle\varepsilon\rangle}\right)\frac{\mathrm{e}^{kr-\omega t}}{4\pi r}\int\delta\chi(\boldsymbol{r}',t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}r \tag{4.8.3}$$

按照 Wiener-Khintchine 定理，时间场的关联函数有

$$\langle\boldsymbol{E}_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r},\tau)\cdot\boldsymbol{E}_{\mathrm{s}}^{*}(\boldsymbol{r},0)\rangle=\frac{k^4}{(4\pi r^2)^2}\left(\frac{\varepsilon_0}{\langle\varepsilon\rangle}\right)^2E_{\mathrm{i}}^{(0)2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\tau}\langle\partial\boldsymbol{\chi}(\boldsymbol{q},\tau)\partial\boldsymbol{\chi}^{*}(\boldsymbol{q},0)\rangle \tag{4.8.4}$$

上式是如下函数 $S(r，\omega)$的傅里叶变换

$$S(r,\omega)=\frac{k^4}{2\pi(4\pi r)^2}\left(\frac{\varepsilon_0}{\langle\varepsilon\rangle}\right)^2E_{\mathrm{i}}^{(0)2}\int\mathrm{d}\tau\mathrm{e}^{(\omega_{\mathrm{f}}-\omega_{\mathrm{i}})\tau}\langle\partial\boldsymbol{\chi}(\boldsymbol{q},\tau)\partial\boldsymbol{\chi}^{*}(\boldsymbol{q},0)\rangle \tag{4.8.5}$$

散射光强的关联函数

$$\langle I_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r},t+\tau)\cdot I_{\mathrm{s}}^{*}(\boldsymbol{r},t)\rangle=\langle|\boldsymbol{E}_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r},t+\tau)|^2\cdot|\boldsymbol{E}_{\mathrm{s}}^{*}(\boldsymbol{r},t)|^2\rangle \tag{4.8.6}$$

这是因为检测器响应正比于场的平方. 当考虑粒子在均匀的液体中运动情形，席格特(Siegert)方程通过下式将光强的关联和电场的关联结合起来[52]

$$\langle I_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r},t+\tau)\cdot I_{\mathrm{s}}^{*}(\boldsymbol{r},t)\rangle=\langle I_{\mathrm{s}}\rangle^2(1+B\mathrm{e}^{-2Dq^2\tau}) \tag{4.8.7}$$

这里 B 是由实验决定的几何常数，D 是液体中悬浮粒子的扩散系数.

描写液体中悬浮粒子的布朗运动的斯托克斯-爱因斯坦方程能够将扩散系数和悬浮粒子的尺寸建立如下的关系：

$$D=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{6\pi\eta r} \tag{4.8.8}$$

其中 k_B 是玻尔兹曼常量，η是黏性系数. 这一方程能够用来估计均匀流体中小粒子的尺寸.

4.8.2　光子相关谱仪

典型的光子相关谱仪示于图 4-8-1. 其基本工作过程如下：由激光器(Laser)输出的激光经反射镜 M，透镜 L 聚焦到样品 S. 样品必须放置于温度控制室(TCC)内予以恒温变温控制. 控温精度随研究的系统而定，例如当研究流体的临界现象时，温控精度要求达到±0.0003℃(这必须借助计算机单元完成). 图中θ是散射角(入射波矢和散射波矢之间的夹角). 从样品产生的散射光经光阑 I 送入光电倍增管 PMT. 从 PMT 输出的脉冲送入时间数字转换装置，获得电流脉冲分布 $i(r_0, \tau)$，其中 r_0 规定了样品中散射粒子的位置，可以考虑它是一个固定值. 借助数字相关器 CR，计算机 PC 读入这些脉冲，形成和计算电流平均$\langle i_q\rangle$和电流相关函数$\langle i_q(\tau)i_q(0)\rangle$，获得自相关函数和时间$\tau$的依赖关系.

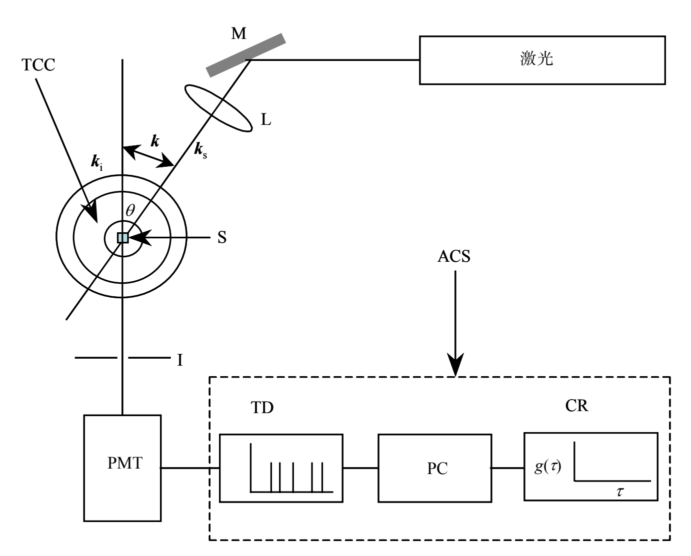


图 4-8-1　自相关光谱仪装置测量系统: M 反射镜，L 聚焦透镜，S 样品，TCC 温度控制室，I 光阑，PMT 光电倍增管，TD 时间数字转换器，PC 计算机，CR 数字相关器，ACS 自相关光谱仪.

由式(4-8-1)的关系，在可见光范围动态散射波矢 q 的有效长度倒数值处于范围 $0 \leqslant q \leqslant 6\times10^5\ \text{cm}^{-1}$. 在这一范围能够探测流体中的长程起伏.

假如 PMT 的光阴极和散射场 $E_s(\tau)$相互作用，光电流为

$$i(\tau) = e\xi E_s^*(\tau)E_s(\tau) \tag{4.8.9}$$

其中 e 是电子电荷，ξ 是量子效率.

定义一级归一化场自相关函数为

$$g^1(\tau) = \langle E_s^*(0)E(\tau)\rangle / \langle E_s^* E\rangle \tag{4.8.10}$$

$$g^2(\tau) = \langle E_s^*(0)E_s(0)E_s^*(\tau)E_s(\tau)\rangle / \langle E_s^* E_s\rangle^2 = \langle I(0)I(\tau)\rangle / \langle I\rangle^2 \tag{4.8.11}$$

当散射场振幅呈高斯型随机变量分布，场和强度自相关函数之间通过席格特关系建立关联[52]

$$g^2(\tau) = 1 + |g^1(\tau)|^2 \tag{4.8.12}$$

光电流 i 的自相关函数成为

$$\langle i(0)i(\tau)\rangle = \langle i\rangle^2[1 + |g^1(\tau)|^2] + e\langle i\rangle\delta(\tau) \tag{4.8.13}$$

忽略多重散射情形下，可以得到[53]

$$g^1(\tau) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_i\tau}[\langle 0_q^*(\tau)0_q(t+\tau)\rangle / \langle |0_q|^2\rangle] \tag{4.8.14}$$

电流自相关函数有

$$\langle i(t)i(t+\tau)\rangle = \langle i\rangle^2 + e\langle i\rangle\delta(\tau) + \langle i\rangle^2 \exp^{-2\Gamma_0\tau} \tag{4.8.15}$$

式(4.8.15)由三项组成：一是直流分量，二是散射噪声，三是由指数衰减构成的信号项，它的特征衰减时间是$\langle 0_q^*(0)0_q(\tau)\rangle$的两倍.

一定散射角度下动态散射波的强度 I_q 和相应的强度自相关函数$\langle I_q(0)I_q(\tau)\rangle$是在实验上可以测量的. 静态结构因子 S($q$)能够从 I_q 得到[54]. $g^1(\tau)$能够从$\langle I_q(0)I_q(\tau)\rangle$得到，$g^1(\tau)$则与$\langle 0_q^*(0)0_q(\tau)\rangle$直接有关. 动态结构因子 $S(q，\omega)$通过$\langle 0_q^*(0)0_q(\tau)\rangle$的傅里叶变换获得. 因此代表最大信息量的动态结构因子能够从流体对序参量探测的响应通过强度的自相关谱得到. 由于上述的 q 范围处于光散射能够测量的范围，因而动态光散射技术能够探测系统的动态响应长程特性以及相关函数 $g(r)$的长程特性和渐进特性.

4.8.3　粒子扩散系数和粒径测定

悬浮在溶液中的粒子的扩散受液体的黏性系数的影响[55]. 液体黏度增加时粒子的运动变慢. 单色散系统的布朗运动中粒子的无规扩散运动引起了强度的自相关. 在粒子运动较慢时，常常采用层状流动或者稳态流动进行描述. 式(4.8.8)是液体中粒子的斯托克斯-爱因斯坦扩散方程. 粒子在溶液中的运动产生强度信号

的起伏. 扩散快的粒子起伏时间较小. 式(4.8.8)表示的扩散系数 D 和粒子的尺寸呈反比关系，说明尺寸小的粒子起伏时间短. 起伏信号间的关联可以通过关联方程予以测定. 如上节所述信号的时间平均值用来测量强度信号的关联称作自相关函数

$$g_I(t) = \langle I(t)I(t+\tau)\rangle = \exp(-\Gamma t) \tag{4.8.16}$$

其中Γ是散射谱的线宽，具有关系

$$\Gamma = Dq^2 \tag{4.8.17}$$

根据关系式(4.8.1)，可以得到如下散射粒子的半径方程：

$$r = \frac{k_{\mathrm{B}}Tq^2}{6\pi\eta\Gamma} \tag{4.8.18}$$

光子相关谱仪在光子尺度上对信号的强度起伏进行数字处理，对同一时刻到达检测器的光子数予以多重测量. 在每次取样时间，由自相关器对自相关函数进行计算机处理. 将自相关函数的对数与时间作图，曲线的斜率就是线宽Γ, 根据式(4.8.18)可以求出散射粒子的尺寸.

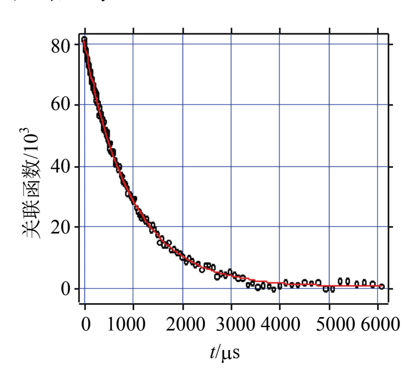


图 4-8-2　聚苯乙烯球在溶液中的自相关谱, 圆圈——验值，实线——理论拟合结果[55].

运用光子相关谱仪测量聚苯乙烯球在溶液中的自相关谱示于图 4-8-2. 其中圆圈是实验测量结果，实线是理论拟合如下自相关函数的指数方程的结果

$$g_I(t) = C_0 + C_1^* \exp(-C_2^* x) \tag{4.8.19}$$

表 4-8-1 给出了对所有的数据(具有相同的权重)的拟合参量和相关线宽. 拟合参量 C_1，C_2 得到后，求得线宽$\Gamma = (582.7 \pm 2.2)\mathrm{s}^{-1}$. 再由方程(4.8.1)得到 $q = (1.87 \pm 0.02)$

$\times 10^5\ \text{cm}^{-1}$，将$\Gamma$, q 代入方程(4.8.18)得到聚苯乙烯球的半径 $r = (148.5\pm2.6)$ nm. 这一结果与标称结果(152 ± 3)nm 吻合得很好.

表 4-8-1 拟合参量和自相关谱得到的线宽Γ

C_0	C_1	$C_2/\mu s^{-1}$	Γ/s^{-1}
246 ± 199	80755 ± 244	$1.04\times10^{-3} \pm 4\times10^{-6}$	582.7 ± 2.2

4.8.4 电泳光散射

将动态光散射推广到有电场的情形时，则成为电泳光散射[56]. 系统的扩散方程有

$$\frac{\partial P(r,t)}{\partial t} = D\nabla^2 P(r,t) + uE\frac{\partial P(r,t)}{\partial x} \tag{4.8.20}$$

P 是概率密度，D 是扩散系数，u 是颗粒的电迁移率，E 是沿 x 方向的外电场.

自相关函数具有表示

$$C(\tau) = NA^2 e^{-iq_x uE\tau} e^{-q^2 D\tau} \tag{4.8.21}$$

其中 N 是粒子数，A 是粒子位置的振幅，散射波矢 $q = (4\pi n/\lambda_i)\sin(\theta/2)$ (λ_i 是入射光波长，n 是折射率，θ是散射角).

因而散射强度有

$$I(\omega) = 2NA^2 \frac{Dq^2/\pi}{[\omega - quE\cos(\theta/2)]^2 + (Dq^2)^2} \tag{4.8.22}$$

由电泳光散射可以得到颗粒的电迁移率.

4.8.5 动态光散射应用

动态光散射的应用相当广泛. 由于它包含许多流体力学信息，因此它是研究众多材料例如聚合物，液晶，生物以及有关溶液等系统的有力手段. 它能够测定分子量和相关动力学参量，回转和流体动力学半径等，例如测量液晶分子量、液晶转矩、展矩等，测量蛋白质分子量，研究聚合物链动态特性，构象转变等. 测量扩散系数，包括平动扩散系数、转动扩散系数、电迁移率等. 测量弹性模量，黏弹性，摩擦系数等. 研究临界现象和相变，包括关联长度，普适函数等.

参 考 文 献

[1] Born M，Wolf E. Principles of Optics. 6th ed. New York: Cambridge University Press，1997

[2]　Cox A J，Deweerd A J，Linden J. Am J Phys，2002，70: 620
[3]　尹真. 电动力学. 北京：科学出版社，2005
[4]　Bucholtz A. Appl Opt，1995，34: 2765
[5]　Bates D R. Planet Space Sci，1984，32: 785
[6]　Penney C M. J Opt Soc Am，1969，59: 34
[7]　Naus H，Ubachs W. Appl Opt，1999，38: 3423
[8]　Naus H，Ubachs W. Optics Lett，2000，25: 347
[9]　Vukovic D，Woolsey G A，Scelsi G B. J Phys D，1996，29: 634
[10]　Miles R B，Lempert W R，Forkey J N. Meas Sci Technol，2001，12: R33
[11]　Young A T. Phys Today，1982，35: 42
[12]　Young A T. Appl Opt，1981，20: 533
[13]　Sabbaghzadeh J，Buell W，Holder J，Fink M. Appl Phys B，1995，60: S261
[14]　Finkelstein N D，Yalin A P，Lempert W R，Miles R B. Opt Lett，1998，23: 1615
[15]　Kittel C，Kroemer H. Thermal Physics. 2nd Ed. New York: Freeman W H and Company，1980
[16]　Liu S P，Liu Z F，Huang C Z. Ana Sci，1998，14: 799
[17]　Clay K，Persoons A. Phys Rev Lett，1991，66: 2980
[18]　Heesink G J T，Ruiter A G T，Van Hulst N F，Bolger B. Phys Rev Lett，1993，71: 999
[19]　Flipse M C，de Jonge R，Woudcnberg R H，Marsman A W，Walree C A，Jenneskens L W. Chem Phys Lett，1995，245: 297
[20]　Noordman O F J，Van Hulst N F. Chem Phys Lett，1996，253: 145
[21]　O’Connor D V，Philips D. Time-correlated Singe Photon Counting. London: Academic Press，1984
[22]　Inouye S，Chikkatur A P，Stamper-Kurn D M，et al. Science，1999，285: 571
[23]　Trifonov E D. J. Exp Theo Phys，2001，93: 969
[24]　Kaiser W，Maier M. in Edited by Laser Handbook. Arecchi F T，Schulz-Dubois E O. Vol 2. North-Holland Amsterdam，1972
[25]　Faris G W，Jusinski L E，Hickman A P. J Opt Soc Am B，1993，10: 587
[26]　Jirauschek C，Jeffrey E M，Faris G W. Phys Rev Lett，2001，23: 233902-1
[27]　Nussenveig H M. J Math Phys，1969，10: 82; 10: 125
[28]　Khaled E E M，Chowdhury D Q，Hill S C，Barber P W. J Opt Soc Am A，1994，11: 2065
[29]　Dominek A K，Peters Jr. L，Burnside W D. IEEE Trans Antennas Propag，1987，35: 305
[30]　Carin L. Ultra-wideband，Short-pulse Electromagnetics. Ed by Bertoni H. New York: Plenum Press，1993
[31]　Cheville R A R，McGowan W，Grischkowsky D. Phys Rev Lett，1998，80: 269
[32]　Barrick D E. in Ruck G T. Radar Cross Section Handbook. New York: Plenum Press，1970
[33]　Van de Hulst H C. Light Scattering by Small Particles. New York: Dover，1981
[34]　Itoh A，Hosono T. Electron Commun Jpn 2，1995，78: 10
[35]　Van de Hulst H C. Light Scattering by Small Particles. New York: Wiley，1957
[36]　Escoda M C，Long M B. AIAA Journal，1983，21: 81
[37]　Yip B，Fourguette D C，Long M B. Appl Opt，1986，25: 3919
[38]　Smith M，Smits A，Miles R. Opt Lett，1989，14: 916
[39]　Wegener P P，Mark L M. Dryden H L，Karman T V. Condensation in Supersonic and Hypersonic Wind Tunnels，Advances in Applied Mechanics. Vol 5. New York: Academic Press，1958: 307
[40]　Clumpner J A，J Chem Phys，1971，55: 5042
[41]　Frish M B，Wilemski G. Optical Studies of Condensation Dynamics in a Supersonic Nozzle，Atmospheric Aerosols and Nucleation，Proceedings of the 12th Intern Conf，Vienna，Austria Aug 22-27，1988 (A89-42876 18-47) Berlin and New York: Springer-Verlag，1988: 527
[42]　Becker J V. J Appl Phys，1950，21: 619

[43] Meyers J F，Komine H. Doppler global velocimetry: a new way to look at velocity，Laser Anemometry，1991，1: 296
[44] Clancy P S，Samimy M. Two component planar Doppler velocimetry in high-speed flows，AIAA J，1997，35: 1729
[45] Samimy M，Wernet M P. Review of planar multiple component velocimetry in high-speed flows AIAA J，2000，38: 553
[46] Arnette S A，Samimy M，Elliott G S. Exp Fluids，1998，24: 323
[47] Meyers J F. Meas Sci Technol，1995，6: 769
[48] Smith M W，Northam G B. Application of absorption filter-planar Doppler velocimetry to sonic and supersonic jets. AIAA J，1996，34: 434
[49] Clancy P S，Samimy M，Erskine W R. Planar Doppler velocimetry: three-component velocimetry in supersonic jets. AIAA J，1999，37: 700
[50] McKenzie R L. Appl Opt，1996，35: 948
[51] Gebauer G，Winter J. New J Phys，2003，5: 38.1
[52] Cummins H Z，Swinney H L. Wolf E. Progress in Optics. Vol. 8. Amsterdam: 1970
[53] Cummins H Z. Green M S. Critical Phenomena. New York: Academic Press，1971: 391
[54] Stanley H E. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. New York: Oxford Univ Press，1971: 98
[55] Williams C A. Application of photon correlation spectroscopy to a macromolecular system. Phys. Dept. The College of Wooster，Wooster，Ohio 44691，1998
[56] Ware B R，et al. Chem Phys Letter，1971，12: 81
[57] 盛京，张丁浩．Mie 散射研究聚合物合金相结构的形成及相尺寸分布．光散射学报，2003，14: 252

第 5 章　布里渊散射

布里渊散射是研究固体中长波长热声子模以及研究液体气体中热密度起伏的一种光谱方法. 布里渊散射研究的激发和声波传播的弛豫效应涉及频率在吉赫兹(GHz)范围. 声波调制介质密度引起折射率的强烈调制，产生大的布里渊光散射截面. 和微波谱相比，布里渊光谱具有如下的特点：①能够研究具有不同绝对值和不同波矢取向的激发，包括磁激发自旋波；②具有宽的动态范围，既能检测外加微波场激发的小幅度的热自旋波，也能检测大幅度的自旋波；③空间分辨率高，有利于研究两维限制效应. 和超声技术相比，布里渊光谱技术测量时保持热力学平衡状态，不受外加力限制. 由于所测材料的动力学行为是由散射介质的滞弹性性质决定的，布里渊谱获得介质的弹性性质，比如声速和衰减，由此导得弹性常量，压缩系数，体黏性系数等. 因此说布里渊散射是研究滞弹性性质的一根非接触探针.

这一章我们介绍经典的布里渊散射理论以及固体介质附加极化相关的布里渊散射. 布里渊散射能够研究弹性性质，声速，体模和表面模. 介绍布里渊散射技术的核心装置法布里-珀罗干涉仪工作原理，布里渊散射基本参量(自由谱范围，对比度，锐度)，单通、多通串接布里渊谱仪的实验技术，共振布里渊散射，受激布里渊散射包括光纤受激布里渊散射，受激布里渊散射相共轭，脉冲压缩，受激布里渊散射激光器和布里渊增强四波混频. 最后介绍相干瑞利-布里渊散射. 有关本章的评述论文和专著见参考文献[1]，[3]，[6]，[7]，[9]，[15]，[16]，[21]，[22]，[54].

5.1　布里渊散射理论

考虑一个介电系统，它的介电常量的起伏可以表示为

$$\Delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\Delta\rho \tag{5.1.1}$$

其中ρ是介质的密度. 以熵和压力为独立变量的热力学系统，密度起伏可以表示为

$$\Delta\rho = \left(\frac{\partial\rho}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_S \Delta p \tag{5.1.2}$$

上式右边第一项是绝热密度起伏有关的声波，引起布里渊散射. 第二项是等温熵起伏，引起瑞利散射. 阻尼压力波方程具有如下形式[1]：

$$\frac{\partial^2 \Delta p}{\partial t^2} - \varGamma \nabla^2 \left(\frac{\partial \Delta p}{\partial t} \right) - v^2 \nabla^2 \Delta p = 0 \tag{5.1.3}$$

其中$\varGamma$是声波阻尼参量，v是声速.

阻尼压力波声波的平面波表示为

$$\Delta p(\boldsymbol{r}, t) = \Delta p^0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r} - \varOmega t)} \tag{5.1.4}$$

将式(5.1.4)代入(5.1.3)，得到

$$\varOmega^2 = q^2 (v^2 - \mathrm{i} \varOmega \varGamma) \tag{5.1.5}$$

即为

$$q = \frac{\varOmega}{v} + \mathrm{i} \frac{\varGamma_B}{2v} \tag{5.1.6}$$

其中$\varGamma_{\mathrm{B}} = \varGamma q^2$是声子的衰减率，声子的寿命为 $1/\varGamma_{\mathrm{B}}$，声吸收系数为$\alpha_{\mathrm{s}} = \varGamma_{\mathrm{B}}/v$.

入射光场具有如下形式：

$$E(\boldsymbol{r}, t) = E_{\mathrm{i}}^0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}} \cdot \boldsymbol{r} - \omega_{\mathrm{i}} t)} + \mathrm{c.c.} \tag{5.1.7}$$

由于介电常量的起伏产生附加极化 $\boldsymbol{P}$，因而散射场具有如下的波方程：

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \boldsymbol{P}}{\partial t^2} \tag{5.1.8}$$

考虑式(5.1.1)和(5.1.2)，附加极化有

$$\begin{aligned} \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t) &= \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_S \Delta p(\boldsymbol{r}, t) \boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r}, t) \\ &= \frac{1}{4\pi} C_{\mathrm{e}} C_{\mathrm{ac}} \Delta p(\boldsymbol{r}, t) \boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r}, t) \end{aligned} \tag{5.1.9}$$

其中 C_{e}是电致伸缩系数，C_{ac}是绝热压缩系数，具有如下表达式：

$$C_{\mathrm{e}} = \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_{\rho = \rho_0}, \qquad C_{\mathrm{ac}} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_S$$

式(5.1.8)由此变成

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} - \frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2} = -C_{\mathrm{ac}} C_{\mathrm{e}} [(\omega_{\mathrm{i}} - \Omega)^2 \boldsymbol{E} \Delta p * \mathrm{e}^{\mathrm{i}[(\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}} - \boldsymbol{q})\cdot \boldsymbol{r} - (\omega_{\mathrm{i}} - \Omega)t]}$$

$$+(\omega_{\mathrm{i}} + \Omega)^2 \boldsymbol{E} \Delta p \mathrm{e}^{\mathrm{i}[\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}} + \boldsymbol{q})\cdot \boldsymbol{r} - (\omega_{\mathrm{i}} + \Omega)t]} + \mathrm{c.c.}] \tag{5.1.10}$$

式(5.1.10)右边第一项是斯托克斯布里渊散射，第二项是反斯托克斯布里渊散射. 图 5-1-1 (a)和(b)示出布里渊散射的斯托克斯和反斯托克斯的能量和波矢守恒关系:

$$\omega_{\mathrm{s}} = \omega_{\mathrm{i}} - \Omega, \qquad \omega_{\mathrm{as}} = \omega_{\mathrm{i}} + \Omega \tag{5.1.11}$$

$$\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}} = \boldsymbol{k}_{\mathrm{i}} - \boldsymbol{q}, \qquad \boldsymbol{k}_{\mathrm{as}} = \boldsymbol{k}_{\mathrm{i}} + \boldsymbol{q} \tag{5.1.12}$$

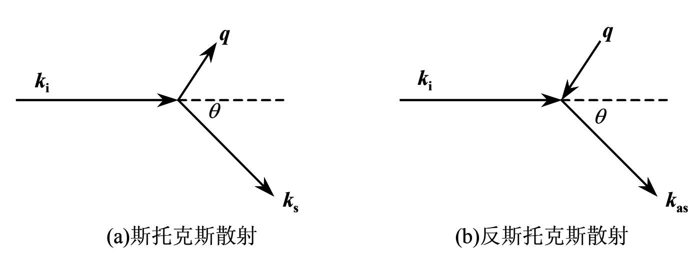


图 5-1-1　密度起伏的布里渊散射波矢守恒关系.

图 5-1-2 给出了入射波矢，散射波矢和激发(起伏)波矢的矢量三角形关系，考虑到 q，Ω 很小，$|\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}|$ 和 $|\boldsymbol{k}_{\mathrm{as}}|$ 近似等于 $|\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}|$，$|\omega_{\mathrm{s}}|$ 和 $|\omega_{\mathrm{as}}|$ 近似等于 ω_{i}，则有

$$|\boldsymbol{q}| = 2|\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}|\sin\frac{\theta}{2} \tag{5.1.13}$$

$$\Omega = 2n\omega_{\mathrm{i}}\frac{v}{c}\sin\frac{\theta}{2} \tag{5.1.14}$$

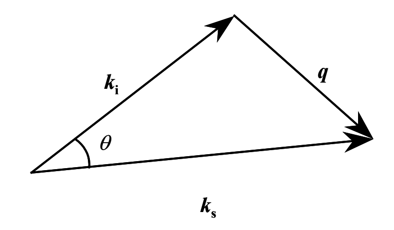


图 5-1-2　入射、散射和起伏波矢关系.

在正向布里渊散射 $\theta = 0^{\circ}$，布里渊频移 $\Omega = 0$; 背向布里渊散射 $\theta = 180^{\circ}$，布里渊频移 $\Omega = 2n\omega_{\mathrm{i}}v/c$. 布里渊线宽 $\Gamma_B (=\Gamma\ |q|^2)$ 为

$$\Gamma_{\mathrm{B}}=\frac{1}{\tau_{\mathrm{p}}}=4n^{2}\Gamma\frac{\omega_{\mathrm{i}}^{2}}{c^{2}}\sin^{2}\frac{\theta}{2} \tag{5.1.15}$$

其中τ_{p}是声子的寿命.

通过改变散射角θ得到布里渊谱能量和波矢之间的色散关系$\Omega=\Omega(q)$. 实验测量布里渊起伏波矢和散射角间的相关范围为$10^{6}\ \mathrm{m}^{-1}\leqslant q(\theta)\leqslant 10^{7}\ \mathrm{m}^{-1}$，这与超声测量不同之处在于，超声测量是将 q 当作Ω 的函数进行测量的[2]. 通过布里渊谱频移的测定由式(5.1.14)获得超声速度 v; 通过布里渊谱峰的宽度测量由式(5.1.15)获得起伏的衰减或者寿命，这是因为布里渊谱峰的宽度是由起伏和单色入射激光互作用的时间长度决定的. 表 5-1-1 给出了水的布里渊散射测量的一些参量[3].

表 5-1-1　水的布里渊散射测量相关参量

声速 /(m/s)	折射率 n	入射波长 /nm	频移/GHz	线宽 /MHz	声子寿命 τ_{p}/ps	吸收系数 α_{s} /cm^{-1}	传播距离 L_{s} /nm
1480	1.33	532	7.4 ($\Omega/2\pi$)	540 ($\Gamma_{\mathrm{B}}/2\pi$)	295	2.3×10^{4} (Γ_{B}/v)	435 ($1/\alpha_{\mathrm{s}}$)

注：入射波长 532 nm 由 Nd: YAG 激光输出 1064 nm 线倍频得到.

5.2　液体和固体的布里渊散射

5.2.1　液体介质的布里渊散射

考虑一个介质系统是由处在热平衡状态的原子集合构成的. 原子的热运动产生了原子数密度 $N(\boldsymbol{r},t)$的起伏

$$N(\boldsymbol{r},t)=N+\Delta N(\boldsymbol{r},t) \tag{5.2.1}$$

N 是平均原子数密度，$\Delta N(r，t)$是在位置 r 和时间 t 的原子数密度涨落.

当光入射在起伏的介质上时，原子所受的作用好似一个偶极子在场中振荡，引起了散射光的多普勒频移. 散射光波矢 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}$，散射光的角频率$\omega_{\mathrm{s}}$不仅和相应的入射光的波矢 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}$，角频率$\omega_{\mathrm{i}}$有关，并且和存在在起伏中的波矢 $\boldsymbol{q}$ 和角频率$\Omega\{\boldsymbol{q}，\Omega\}$有关. 因此原子数密度的涨落在$\{\boldsymbol{q}，\Omega\}$空间有

$$\Delta N(\boldsymbol{r},t)=\iint_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}^{3}\boldsymbol{q}}{(2\pi)^{3}}\frac{\mathrm{d}\,\Omega}{2\pi}\Delta N(\boldsymbol{q},\Omega)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\Omega t)} \tag{5.2.2}$$

式(5.2.2)说明原子数密度的起伏是相光栅的叠加，其周期和相速分别为

$$\Lambda=2\pi/q \tag{5.2.3}$$

$$v=\Omega/q \tag{5.2.4}$$

光经由这样的相光栅的散射类似于 X 射线在晶体中的布拉格反射. 散射光的波矢、频率满足式(5.1.11)和(5.1.12)的动量守恒关系和能量守恒关系.

入射光和所照射的介质的热密度起伏之间的耦合反映在介质常数的变化上.

$$\begin{aligned}\varepsilon(\boldsymbol{r},t) &= \varepsilon + \Delta\varepsilon(\boldsymbol{r},t) \\ &= \varepsilon + \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\Delta\rho(\boldsymbol{r},t)\end{aligned} \tag{5.2.5}$$

这里 ρ 是介质的平均密度，$\Delta\rho(\boldsymbol{r},t)$ 是密度起伏，$\dfrac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}$ 是耦合强度. 根据洛伦兹-洛伦茨关系[4]，耦合强度具有如下的表示

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} = \frac{\varepsilon_0}{\rho}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)(n^2-1) \tag{5.2.6}$$

其中ε_0是真空介电常量，n 是介质的折射率.

如果将起伏介质考虑作为原子的连续介质，每个原子具有电偶极矩 $\boldsymbol{p}(\boldsymbol{r}, t)$，则宏观电极化 $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t)$ 可以表示为

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t) = N(\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{p}(\boldsymbol{r},t) \tag{5.2.7}$$

按照原子扩散理论，原子数密度可以表示为对整个原子数 N 的求和，其中每个原子可以表示为狄拉克δ函数

$$N(\boldsymbol{r},t) = \sum_{\mathrm{i}=1}^{N}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_{\mathrm{i}}(t)) \tag{5.2.8}$$

考虑到原子数 $N(\boldsymbol{r}, t)$的流体动力学极限，是位置和时间的连续函数，将方程(5.2.1)代入(5.2.7)和(5.2.8)，并作傅里叶变换，从$(\boldsymbol{r}, t)$空间变换到$(\boldsymbol{k}, \omega)$空间

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}},\omega_{\mathrm{s}}) = N\boldsymbol{p}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}},\omega_{\mathrm{s}}) + \Delta\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}},\omega_{\mathrm{s}}) \tag{5.2.9}$$

由于起伏引起的附加极化为

$$\Delta\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}},\omega_{\mathrm{s}}) = \int_{-\infty}^{\infty}\int \frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\Delta N(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}-\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}},\omega_{\mathrm{s}}-\omega_{\mathrm{i}})\boldsymbol{p}(\boldsymbol{k},\omega) \tag{5.2.10}$$

在外部激励下，局域场 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{L}}$ 的阻尼谐振子运动方程决定了偶极矩 $\boldsymbol{p}(\boldsymbol{k}, \omega)$，经傅里叶变换有

$$\boldsymbol{p}(\boldsymbol{k},\omega)=\alpha(\omega)\boldsymbol{E}_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{k},\omega) \tag{5.2.11}$$

在洛伦兹模型下极化率为

$$\alpha(\omega)=\frac{-e^2/m}{\omega^2-\omega_0^2+\mathrm{i}\omega\Gamma} \tag{5.2.12}$$

其中ω_0 是原子的跃迁角频率，也称原子的共振角频率. Γ是唯象的阻尼常数. 在透明介质情形，光频远离原子的跃迁频率，所以原子极化率是实量，不需要考虑虚部.

各向同性介质中局域场与宏观场，介电常量和极化率之间分别具有第 2 章式(2.6.8)和(2.6.9)的关系. 由此我们可以得到同构关系

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}},\omega_{\mathrm{s}})=\chi(\omega_{\mathrm{s}})\varepsilon_0\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}},\omega_{\mathrm{s}})+\Delta\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}},\omega_{\mathrm{s}}) \tag{5.2.13}$$

$$\Delta\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}},\omega_{\mathrm{s}})=\left(1+\frac{\chi(\omega_{\mathrm{s}})}{3}\right)\int_{-\infty}^{\infty}\int\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\frac{\Delta N(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}-\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}},\omega_{\mathrm{s}}-\omega_{\mathrm{i}})}{N}\chi(\omega)\varepsilon_0\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega) \tag{5.2.14}$$

其中

$$\chi(\omega)=\frac{N\alpha(\omega)/\varepsilon_0}{1-N\alpha(\omega)/(3\varepsilon_0)}=\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0}-1=n^2(\omega)-1 \tag{5.2.15}$$

从方程(5.2.13)和(5.2.14) 可知，介质中密度起伏谱$\Delta N(\boldsymbol{q},\omega)$通过电场 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega)$激发了附加极化$\Delta\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}},\omega_{\mathrm{s}})$. 从经典的观点看，上述关系反映了宏观极化和微观偶极矩之间的局域和瞬时关系. 附加极化$\Delta\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}},\omega_{\mathrm{s}})$起麦克斯韦方程中的源发射项，即发射场 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}},\omega_{\mathrm{s}})$和 $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}},\omega_{\mathrm{s}})$项的作用. 在许多实验条件下，散射场 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{s}}$ 比入射场 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}$ 小得多，入射场可以由均匀的平面单色波表示

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{k},\omega)=(2\pi)^3\delta^3(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}})2\pi\delta(\omega-\omega_{\mathrm{i}})\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}} \tag{5.2.16}$$

将式(5.2.11)代入(5.2.10)得到

$$\begin{aligned}\Delta\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}},\omega_{\mathrm{s}})&=\Delta\varepsilon(\omega,\boldsymbol{q},\Omega)\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}\\&=\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\Delta\rho(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}-\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}},\omega_{\mathrm{s}}-\omega_{\mathrm{i}})\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}\end{aligned} \tag{5.2.17}$$

这一源发射项表明了单色入射光和各向同性电介质的相互作用.

5.2.2　几类材料布里渊散射的附加极化

上面讨论了单原子液体的附加极化，下面对几种不同类型的材料的附加极化进行讨论: 它们是介质固体，有机液体和高聚物，金属和半导体以及铁磁介质材料[5]. 这些材料具有完全不同的附加极化.

1. 固体介质

在介质固体中，研究附加极化必须计及宏观极化受到密度起伏以及原子位移场的影响.附加极化具有如下表达式:

$$\Delta \boldsymbol{P}_i(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}},\omega_{\mathrm{s}}) = \Delta\varepsilon_{ij}(\boldsymbol{q},\Omega,\omega_{\mathrm{i}})\boldsymbol{e}_j^i$$

$$= -\frac{1}{2}\varepsilon_i^{-1}\varepsilon_{im}(\omega_{\mathrm{i}})P_{mnkl}\varepsilon_{nj}(\omega_{\mathrm{i}})u_{kl}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}-\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}},\omega_{\mathrm{s}}-\omega_{\mathrm{i}})\boldsymbol{e}_j^i \tag{5.2.18}$$

其中$\Delta\varepsilon_{ij}$ 是介电张量起伏，ε_{im} 是介电常量张量，P_{mnkl} 是普克尔光弹张量，u_{kl} 是位移梯度场的傅里叶谱. 介电张量的起伏可以由应变张量 $S_{kl}(q，\Omega)$和旋转张量 $R_{kl}(\boldsymbol{q}，\Omega)$表示[6]

$$\Delta\varepsilon_{ij}(\omega_{\mathrm{i}},\boldsymbol{q},\Omega) = -\varepsilon_{im}(\omega_{\mathrm{i}})\varepsilon_{nj}(\omega_{\mathrm{i}})\Delta\varepsilon^{-1}(\boldsymbol{q},\Omega)_{mn} \tag{5.2.19}$$

$$\varepsilon_{\mathrm{i}}(\Delta\varepsilon^{-1}(\boldsymbol{q},\Omega))_{(mn)} = P_{mnkl}S_{kl}(\boldsymbol{q},\Omega) + P_{mnkl}R_{kl}(\boldsymbol{q},\Omega) \tag{5.2.20}$$

其中

$$S_{kl}(\boldsymbol{q},\Omega) \equiv \frac{1}{2}[u_{kl}(\boldsymbol{q},\Omega) + u_{lk}(\boldsymbol{q},\Omega)] \tag{5.2.21}$$

$$S_{kl}(\boldsymbol{q},\Omega) \equiv \frac{1}{2}[u_{kl}(\boldsymbol{q},\Omega) - u_{lk}(\boldsymbol{q},\Omega)] \tag{5.2.22}$$

2. 有机液体和聚合物

由于各向异性分子的热运动，有机液体和聚合物体系的分子取向引起分子极化率张量变化，其附加极化有

$$\Delta P_i(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}},\omega) = \Delta\varepsilon_{ij}(\omega_{\mathrm{i}},\Omega)\boldsymbol{e}_j^i = \sum_{m=1}^{N}\alpha_{ij}^m(\omega_{\mathrm{i}},\omega_{\mathrm{s}}-\omega_{\mathrm{i}})\boldsymbol{e}_j^i \tag{5.2.23}$$

其中极化率张量 α_{ij}^{m} 忽略了有效场的贡献.

3. 金属和半导体

金属，半导体密度的热起伏产生附加的电流密度$\Delta \boldsymbol{J}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}, \omega_{\mathrm{s}})$. 在这样的散射介质中除了存在束缚电子以外，还存在自由电子. 自由电子通过电磁耦合、中和，离子密度热起伏频率一直达到等离子体频率.

液态金属中电极化等于零，附加的电流密度为

$$\Delta \boldsymbol{J}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}, \omega_{\mathrm{s}}) = \int_{-\infty}^{\infty} \int \frac{\mathrm{d}^3 \boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \frac{\partial \sigma(\omega)}{\partial \rho} \Delta \rho(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}} - \boldsymbol{k}, \omega_{\mathrm{s}} - \omega) \boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{k}, \omega) \qquad (5.2.24)$$

$$\rho \frac{\partial \sigma(\omega)}{\partial \rho} = N_{\mathrm{e}} \frac{\partial \sigma(\omega)}{\partial N_{\mathrm{e}}} = [(n(\omega) + \mathrm{i}\kappa(\omega))^2 - 1] \frac{\omega \varepsilon_0}{\mathrm{i}} \qquad (5.2.25)$$

其中 N_{e} 是自由电子平均数，$n(\omega)$是液体金属的折射率指数，$\kappa(\omega)$是消光系数. 固态金属中，自由电子和束缚电子在光频范围均对光弹系数有贡献. 半导体如 Ge、Si 中，光弹系数的贡献主要来自束缚电子.

4. 铁磁介质

铁磁材料中的热起伏调制了自旋波场，转而通过自旋-轨道耦合调制极化率张量，由此产生附加极化

$$\Delta \boldsymbol{P}_i(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}, \omega) = \Delta \varepsilon_{ij}(\boldsymbol{q}, \Omega, \omega_{\mathrm{i}}) \boldsymbol{e}_j^i = \varepsilon_0 K_{ijl} S_l(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}} - \boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}, \omega_{\mathrm{s}} - \omega_{\mathrm{i}}) \boldsymbol{e}_j^i \qquad (5.2.26)$$

其中 K_{ijl} 是磁光张量，S_l 是磁应变，在居里点温度以下，自旋密度中的二次项也对自旋波散射产生贡献.

5.3 弹性性质和弛豫过程

5.3.1 弹性常量和声速

$Li_2B_4O_7$(LBO)晶体是一种具有应用前景的声表面波和非线性光学材料[7]. 室温下它属于四方对称，具有点群 4*mm*，空间群 $I4_1cd$. 每个原胞中有八个结构元，由两类螺旋型交插的硼酸盐网格构成[8]. 其弹性常量有六个非零分量 C_{11}，C_{33}，C_{12}，C_{13}，C_{44}，C_{66} [9]. 布里渊散射测量了该晶体的弹性常量. 选择的声学声子传播方向为[100]，[001]，[110]，[101]和[011]五个方向，相应的声子为纵向声学声子 LA，以及两个横向声学声子 TA_1 和 TA_2.

通过布里渊散射测量的频移，借助如下表达式可以获得声子的速度：

$$v = \Delta \nu_{\mathrm{B}} \lambda \sqrt{n_{\mathrm{i}}^2 + n_{\mathrm{s}}^2 - 2 n_{\mathrm{i}} n_{\mathrm{s}} \cos\theta} \tag{5.3.1}$$

其中$\Delta \nu_{\mathrm{B}}$ 是布里渊频移，λ_{i} 是入射波长，n_{i} 和 n_{s} 分别相应于入射光和散射光的折射率，θ 是散射角.

弹性常量由如下方程求得

$$|C_{ijkl} q_j q_k - \rho v^2 \rho_{ij}| = 0 \tag{5.3.2}$$

这里 C_{ijkl} 是弹性常量张量，q_j 和 q_k 是声波沿 y 和 z 的方向余弦，ρ 是 LBO 晶体的密度(= 2.470 kg/m^3). 表 5-3-1 给出了 LBO 晶体在不同的声子传播方向的声子群速和相应的弹性常量[10].

表 5-3-1　LBO 晶体不同声子传播方向纵向声学声子 LA 的群速和相关的弹性常量

传播方向 q	弹性常量$\propto \rho v^2$	群速 v/(m · s^{-1})
[100]	C_{11}	7340
[001]	C_{33}	5220
[110]	$\frac{1}{2}(C_{11}+C_{12})+C_{66}$	6920
[101]	$\frac{1}{4}(C_{11}+C_{33}+2C_{44}+\sqrt{(C_{11}-C_{33})^2+4(C_{13}+C_{44})}$	7285
[011]	$\frac{1}{4}(C_{11}+C_{33}+2C_{44}+\sqrt{(C_{11}-C_{33})^2+4(C_{13}+C_{44})}$	7340

取弹性常量值 C_{11}=13.29×10^{10} N/m^2, C_{33}=6.73×10^{10} N/m^2, C_{12}=0.57×10^{10} N/m^2, C_{13}=4.05×10^{10} N/m^2，C_{44}=5.58×10^{10} N/m^2，C_{66}=4.91×10^{10} N/m^2 [11]. 图 5-3-1 给出了 LBO 晶体纵向声学声子 LA 和两个横向声学声子 TA$_1$ 和 TA$_2$ 在(001)和(100)面传播的群速分布截面[10]. 显然这些截面呈四度对称，对于横向弹性波，x 和 y 是不简并的，与材料的双晶特性有关[12].

从弹性常量 C_{ij} 可以求得线性压缩系数, 反映晶体在外应力下的极化特性以及晶体缺陷和不完整性引起内应力有关的相对应变

$$C_{zc} = \frac{q_z^2 (C_{11} - C_{33} + C_{12}) + C_{33} - C_{13}}{C_{11} C_{33} + C_{12} C_{33} - 2 C_{13}^2} \tag{5.3.3}$$

其中 q_z 是沿光轴 z 的方向余弦. 对于单轴晶体, 压缩系数 C_{zc} 还具有绕光轴的旋转对称性. 结果表明 LBO 晶体最大的压缩系数沿光轴方向，归于该材料沿 z 轴存在压电效应[12].

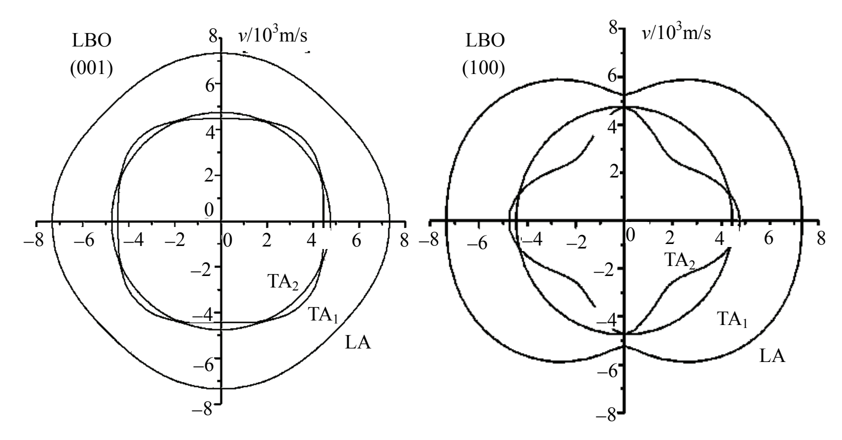


图 5-3-1　LBO 晶体(001)和(100)面纵向声学声子 LA 和两个横向声学声子 TA_1 和 TA_2 群速的分布截面[10].

5.3.2　弛豫过程的布里渊光谱

布里渊谱频移 ν_B 有关的声速 v 具有关系：

$$v = \nu_B \lambda_i \cdot \frac{1}{2n\sin\theta/2} \tag{5.3.4}$$

λ_i 是入射波长，θ 是散射角，n 是介质的折射率.

布里渊谱线宽 Γ_B 有关的声衰减(吸收)系数为

$$\alpha = \frac{\pi \Gamma_B}{v} \tag{5.3.5}$$

声速 v, 角频率 ω 的相对变化通过格林艾森常数 γ 和体积 V 的相对变化建立如下关系：

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta\omega}{\omega} = \gamma\frac{\Delta V}{V} \tag{5.3.6}$$

计及上述关系有

$$\frac{\Delta v}{\Delta T} = -\alpha_P \gamma v \tag{5.3.7}$$

$$\alpha_P = -\frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_P$$

这里 α_P 是绝热膨胀系数，是温度的缓变函数.

对式(5.3.7)积分得到

$$\ln \frac{v}{v_1} = -\alpha_P \gamma T \tag{5.3.8}$$

其中 v_1 是常量. 当$\alpha_P \gamma T \ll 1$ 时，声速和温度具有线性关系

$$v - v_1 = -\alpha_P \gamma T \tag{5.3.9}$$

温度大于德拜温度时，声子-声子相互作用引起的纵向声波的衰减为[13, 14]

$$\alpha = \frac{\pi^2 \gamma^2 \omega T C_V}{32 \rho v^3} \tag{5.3.10}$$

ρ是介质密度，C_V 是定容比热.

对于单弛豫时间模型[15]，弛豫和声速，频率之间满足

$$\frac{v_0^2}{v} = 1 - \frac{v_\infty^2 - v_0^2}{v_\infty^2} \cdot \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{5.3.11}$$

衰减系数则为

$$\alpha = \frac{v\omega}{2 v_0^2} \cdot \frac{v_\infty^2 - v_0^2}{v_\infty^2} \cdot \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{5.3.12}$$

式中 v_0 和 v_∞ 分别是低频和高频时的声速.

朗道-普拉采克比率定义为[16]

$$\frac{I_{\mathrm{R}}}{2 I_{\mathrm{B}}} = \frac{C_p - C_V}{C_V} \tag{5.3.13}$$

其中 I_{R}是在入射激光频率处，中心峰(主要是瑞利峰)的强度，I_{B} 是布里渊对的强度，C_p是定压比热，C_V是定容比热.

5.3.3　薄膜的散射几何和体模表面模的波矢速度关系

图 5-3-2 示出了薄膜中入射，散射和反射波矢和表面模，体模波矢之间的关系.

对于体模，布里渊散射的波矢和速度的关系有

$$\boldsymbol{q}_{\mathrm{B}} = 2n\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}} \tag{5.3.14}$$

$$v_{\mathrm{B}} = \frac{\pi c}{n k_{\mathrm{i}}} \tag{5.3.15}$$

其中 k_{i} 是入射波矢，n 是折射率.

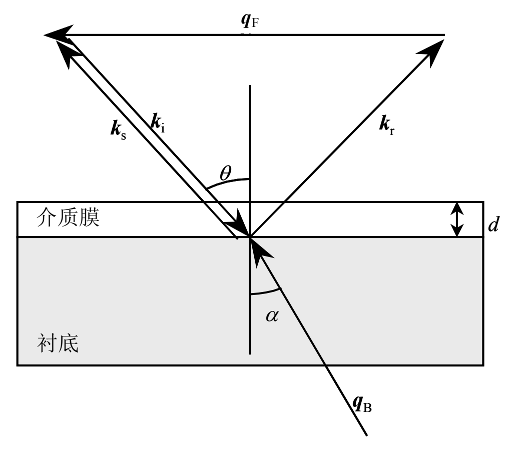


图 5-3-2　介质膜的散射几何和波矢关系，$\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}$，$\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}$，$\boldsymbol{k}_{\mathrm{r}}$ 分别是入射、散射和反射波矢，$\boldsymbol{q}_{\mathrm{F}}$ 和 $\boldsymbol{q}_{\mathrm{B}}$ 分别是表面模波矢和体模波矢.

对于表面模，波矢和速度的关系有

$$\boldsymbol{q}_{\mathrm{F}} = 2\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}} \sin\theta \tag{5.3.16}$$

$$v_{\mathrm{F}} = \frac{\pi c}{k_{\mathrm{i}} \sin\theta} \tag{5.3.17}$$

在厚膜情形($d > 1\mu\mathrm{m}$)，纵向体模($\alpha \approx 0$)的速度 v_{LB} 和纵向导向模的速度 v_{LG} 分别为

$$v_{\mathrm{LB}} = \sqrt{\frac{C_{33}}{\rho}}, \qquad v_{\mathrm{LG}} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \tag{5.3.18}$$

在薄膜情形($d<1\mu\mathrm{m}$)，瑞利-塞泽瓦(Rayleigh-Sezawa)模的速度 v_{RW} 与弹性常量 C_{11}，C_{13}，C_{33} 和 C_{44} 有关，拉弗(Love)模的速度 v_{LV} 和弹性常量 C_{66} 有关.

5.4　布里渊散射实验系统

5.4.1　单通布里渊散射实验系统

图 5-4-1 是常用的压电扫描型布里渊散射光谱仪测量系统方框图. 由氩离子

激光器发出的单模 488 nm 或者 514.5 nm 激光，经平面镜 M_1 反射，通过极化旋转器到达聚焦透镜 L_1，然后聚焦到样品. 极化旋转器的作用是为了改变入射激光的偏振方向，例如从垂直偏振变为水平偏振，反之亦然. 样品受到激光的照射产生的散射光由收集透镜聚焦，经空间滤波器(由收集透镜 L_2，光阑，中心针孔孔径为 50~200μm 的光阑 I_2 和扩束透镜 L_3 组成)通过滤波器 F_1 送至法布里-珀罗(F-P)干涉仪. F-P 是由两块特殊的镜子构成的. 散射光从 F-P 干涉仪出射后，再经过一个由 L_4，I_3 和 L_5 组成的空间滤波器，由平面镜反射进入光电倍增管，将光信号转变为电信号，送入计数系统，经高压稳定发生器进入多通道分析器，给出散射强度和频移关系的布里渊散射谱. 这里需要说明的是: F-P 干涉仪的一块可动镜上装有压电陶瓷，上面加有高压稳定发生器发出的线性扫描高压，使可动镜在自由谱范围扫描给出待测样品的布里渊谱; 在散射光进入光电倍增管以前先通过了一个中性滤波器，该滤波器连接一个继电器，它们的作用是当 F-P 在自由谱范围进行扫描过程中，当扫描进入激光激发线的高斯分布区时，继电器立即工作，将中性滤波片插入光路，挡住激光，不让激光直接进入光电倍增管而烧毁光电倍增管.

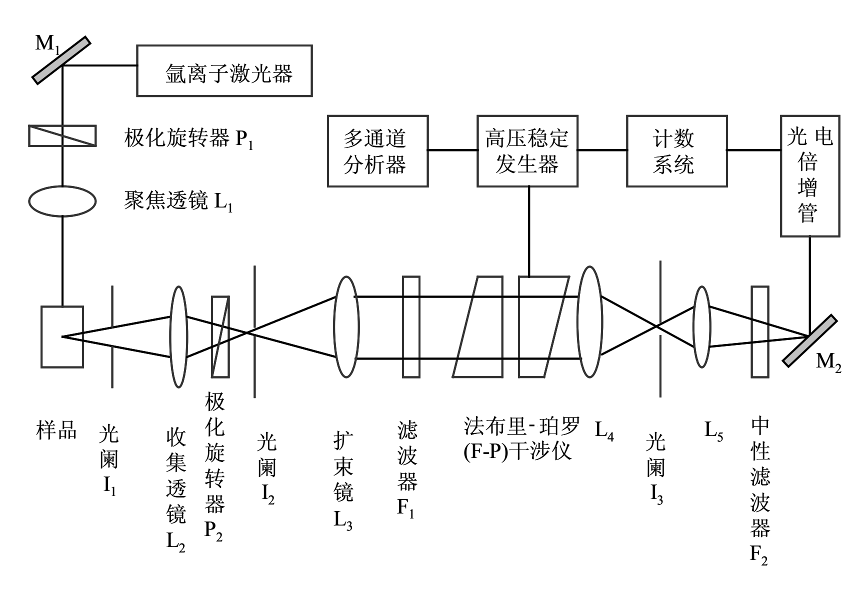


图 5-4-1　布里渊散射实验测量系统方框图.

5.4.2　法布里-珀罗干涉仪工作原理

法布里-珀罗(F-P)干涉仪是布里渊光谱仪的核心装置. 它是由两块镜子装在殷钢架上构成的. 其中一块是固定的，另一块是可动的，可以在殷钢架上左右移动，以改变两块镜子之间的距离，以调节设定布里渊光谱仪的自由谱范围. 可动

镜上装有压电陶瓷，它将高压稳定发生器送来的线性扫描高压转换成机械运动，使可动镜在原先设定的自由谱范围扫描获得待测样品的布里渊谱. 采用殷钢作支架的原因是它的热膨胀系数极其小，具有非常好的热稳定性，保证自由谱范围的稳定性. 为了使得法布里-珀罗干涉仪的热稳定性好，将这两块镜子连同殷钢架至于一个小室内保持温度恒定. 构成 F-P 的两块镜子要求具有相当高的平整度(一般为$\lambda/50\sim\lambda/200$)，光既要透过镜子，又要在它们之间来回反射后透出镜子. 为减少反射损失，增加透过率，镜面上镀高反射率 Au，Ag，Al 膜，以及交替地镀上具有高低反射率的介质膜.

为清楚地讨论 F-P 的工作原理，图 5-4-2 给出了法布里-珀罗干涉仪中光的透射和反射关系. 两块镜子 M_1，M_2 之间的距离为 t，镜子的反射系数和透射系数分别是ρ和σ. 一束场强为 E_0 的入射光照射在 M_1 镜上，一部分光(ρE_0)从 M_1 反射出去，另一部分光(σE_0)透过 M_1 到达 M_2 镜子. 这时一部分光透过 M_2，场强为$\sigma\times\sigma E_0 = \sigma^2 E_0$(如图 5-4-2 中“1”所示)，另一部分光反射到 M_1 镜子. 返回到 M_1 的场强为$\rho\times\sigma E_0 = \rho\sigma E_0$. 这部分光又从 M_1 反射到 M_2，到达 M_2 的场强为$\rho\times\rho\sigma E_0 = \rho^2\sigma E_0$. 一部分光从 M_2 返回到 M_1，一部分光透过 M_2，透过光的场强为$\sigma\times\rho^2\sigma E_0 = \sigma^2\rho^2 E_0$(如图 5-4-2 中“2”所示). 依此类推，第 N 次透过 M_2 的光强为$\sigma^2\rho^{2N-2}E_0$，如图 5-4-2 中“N”所示.

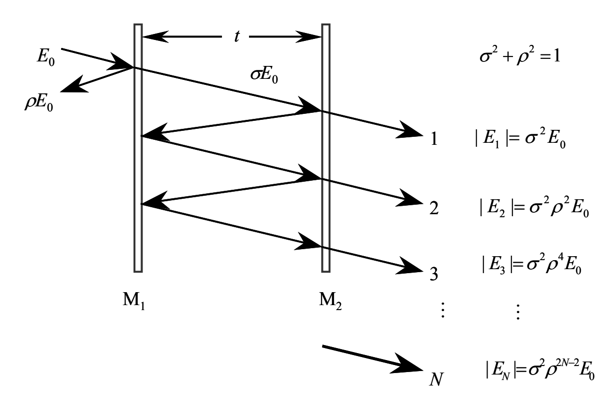


图 5-4-2　法布里-珀罗干涉仪中透射光和反射光的振幅关系.

以上是透射光和反射光的振幅关系，下面我们讨论它们的相位关系. 图 5-4-3 给出了法布里-珀罗(F-P)干涉仪中透射光和反射光的相位关系. 我们来讨论两束光 S_1，S_2 之间的光程差. S_1 是直接透过 M_2 镜的光束，S_2 是从 M_2 反射到 M_1，再从 M_1 反射到 M_2，最后透过 M_2 的光束. 如图 5-4-3 所示，两束光 S_1，S_2 的光程差为

$$\varDelta = 2l - p \tag{5.4.1}$$

利用几何关系 $t = l\cos\theta$，$p = 2d\sin\theta = 2t\tan\theta\sin\theta$，可以得到

$$\Delta = 2t/\cos\theta - 2t\tan\theta\sin\theta = 2t\cos\theta \tag{5.4.2}$$

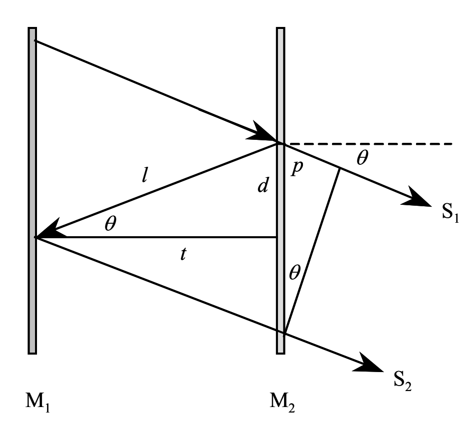


图 5-4-3　法布里-珀罗干涉仪中透射光和反射光的相位关系.

相位差和光程差之间具有关系: $\delta = 2\pi\Delta/\lambda$. 当光程差等于波长的整数倍时($\Delta = m\lambda$)，干涉取极大值. 因此总的透射场强有

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{T}} &= E_1 + E_2 + E_3 + \cdots + E_N + \cdots \\ &= \sigma^2 E_0 + \sigma^2\rho^2 E_0 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta} + \sigma^2\rho^4 E_0 \mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\delta} + \cdots + \sigma^2\rho^{2N-2} E_0 \mathrm{e}^{-(N-1)\mathrm{i}\delta} + \cdots \\ &= \sigma^2 E_0 [1 + \rho^2 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta} + \rho^4 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\delta} + \cdots + \rho^{2N-2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(N-1)\delta} + \cdots] \end{aligned} \tag{5.4.3}$$

由级数展开公式 $\dfrac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \cdots + x^n + \cdots$ 得到

$$E_{\mathrm{T}} = \frac{\sigma^2 E_0}{1 - \rho^2 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta}} \tag{5.4.4}$$

考虑到实际测量的是光强而不是场强，利用关系式 $I_{\mathrm{T}} = \dfrac{1}{2} E_{\mathrm{T}} E_{\mathrm{T}}^*$，则有

$$I_{\mathrm{T}} = \frac{\frac{1}{2}\sigma^4 E_0^2}{1 + \rho^4 - 2\rho^2\cos\delta} \tag{5.4.5}$$

根据光强公式 $I_0 = \dfrac{1}{2}E_0^2$ 以及半角公式 $\sin^2\dfrac{\delta}{2} = \dfrac{1-\cos\delta}{2}$，式(5.4.5)成为

$$I_{\mathrm{T}}=\frac{\sigma^4 I_0}{(1-\rho^2)^2\left[1+\dfrac{4\rho^2\sin^2\dfrac{\delta}{2}}{(1-\rho^2)^2}\right]} \tag{5.4.6}$$

若以透射系数 $T=\sigma^2$，反射系数 $R=\rho^2$， $T=1-R$ 代入式(5.4.8)，则有

$$I_{\mathrm{T}}=\frac{I_0}{1+\dfrac{4R\sin^2\dfrac{\delta}{2}}{(1-R)^2}} \tag{5.4.7}$$

式(5.4.7)说明，通过 F-P 干涉仪的透射光强与镜面的反射率 R，两个镜子间的距离 t，散射角θ，即光与镜面法线的夹角以及入射激光的波长λ有关.

图 5-4-4 给出了法布里-珀罗干涉仪在镜子不同反射率下透射光强和相位差的依赖关系. 可以看出反射率越高，透射峰越强，峰越陡峭.

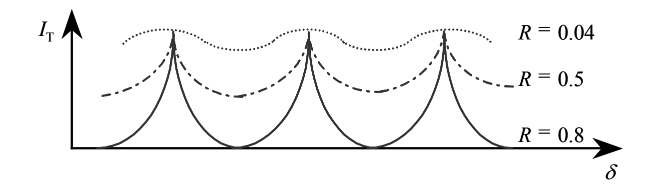


图 5-4-4　不同反射率下通过法布里-珀罗干涉仪透射光强和相位差的关系.

5.4.3　布里渊散射基本参量(自由谱范围，对比度，锐度)和 F-P 镜经验选择

布里渊散射的基本参量是: 自由谱范围，对比度，锐度等，它们之间互相紧密关联.为了获得布里谱的最佳测量，一些经验上的考虑值得注意.

1. 自由谱范围

自由谱范围是指邻近干涉级数间的频率范围. 当垂直入射时(事实上在所有的布里渊光谱仪中，散射光的行进方向均垂直于法布里-珀罗干涉仪的两块镜子)，自由谱范围只和这两块镜子之间的距离 t 有关

$$\Delta\sigma=\frac{1}{2t} \tag{5.4.8}$$

式(5.4.8)说明自由谱范围和两块镜子之间的距离呈反比关系. 镜子间距离越小，自由谱范围越大，可测量的布里渊谱范围也越大. 当 $t=0.5$ cm，得到 $\Delta\sigma=1\mathrm{cm}^{-1}$.

说明这时设定的谱范围是 1 个波数(查本教材第 2 章表 2-2-1 等于 30 GHz). 当两块镜子间的距离增加到 1 cm 时，自由谱范围减小到 15 GHz. 两块镜子间的距离可以通过调节一块可动镜上的螺丝，移动可动镜相对于固定镜的位置而改变.

2. 对比度

对比度 c 是度量布里渊谱峰信号和背景的比例的程度，它与法布里-珀罗干涉仪的镜子的反射率具有如下关系:

$$c = 1 + \beta \approx \beta = \frac{4R}{(1-R)^2} \tag{5.4.9}$$

式(5.4.9)说明随反射率的增加，布里渊谱的对比度提高.

3. 锐度

锐度 F(Finesse)是用于度量布里渊谱的陡削程度

$$F = \frac{\Delta\sigma}{\delta\sigma} = \frac{\pi\beta^{1/2}}{2} \tag{5.4.10}$$

对比度和锐度之间近似有

$$c \approx \frac{4F^2}{\pi^2} \tag{5.4.11}$$

我们可以从镜子的反射率求布里渊谱的对比度，由对比度求谱的锐度. 例如当 $R = 70\%$时，$F = 8.3$，$c = 28$; 当 $R = 95\%$时，$F = 61.2$，$c = 1.5 \times 10^3$.

4. F-P 镜反射率选择

根据上述讨论可以得知 F-P 镜子的反射率高，布里渊谱的对比度也高，但是透射光的强度将会降低. 因而对于不同的布里渊散射系统需进行综合考虑选取合适的参量. 例如对于单通布里渊光谱仪，由于散射光只通过法布里-珀罗干涉仪一次就进入光电倍增管，光能损失少，因此可以选用反射率高的镜子构成法布里-珀罗干涉仪，以提高对比度. 对于多通布里渊光谱仪，由于散射光在法布里-珀罗干涉仪中通过多次(例如三通型，散射光在 F-P 中通过三次，九通型，散射光在 F-P 中通过九次)后，进入光电倍增管，因而 F-P 的镜子的反射率不能选得过高，否则在多次来回通过这两个镜子引起过多的光能损失，减少进入光电倍增管的透射信号光. 综合考虑获得了反射率的经验选择数值为：对于单通，选 $R = 98.5\%$，三通，选 $R = 93\%$，五通，选 $R = 86\%$~90%.

5.5 多通和串接布里渊谱仪

5.5.1 布里渊光谱仪分类

布里渊光谱仪如图 5-5-1 所示按法布里-珀罗干涉仪的不同类型和配置分为三类: 即压力改变型，压电扫描型和串接型. 压力改变型是布里渊谱仪的初期产品，通过改变 F-P 干涉仪中压力扫描可动镜，调节自由谱范围获得布里渊谱图.这一技术很快由压电扫描型布里渊光谱技术所替代. 正如 5.4 节所述，F-P 镜子中的可动镜上装有压电陶瓷，从高压发生器送来线性锯齿波电压，通过压电陶瓷转换成机械振动，完成可动镜扫描得到待测样品的布里渊谱.为提高对比度，从单通法布里-珀罗干涉仪发展成多通型(例如从三通、五通、七通发展到九通). 但是多通尚不能在测量布里渊谱时抑制高频拉曼谱，因而采用一个光栅或者干涉滤波器插入法布里-珀罗干涉仪和出口光阑之间予以解决；另外，克服由于带通太宽不能将布里渊谱的斯托克斯谱和反斯托克斯散射谱分开的问题，发展了两个法布里-珀罗干涉仪串接(tendem)的布里渊谱仪[17]，除了解决布里渊散射的斯托克斯和反斯托克斯谱的重叠问题，还改善了锐度，提高了灵敏度.

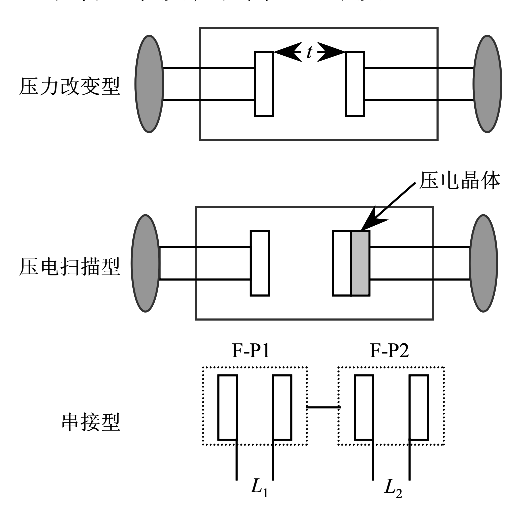


图 5-5-1 三类布里渊光谱仪的基本配置.

5.5.2 多通串接布里渊谱仪

多通串接法布里-珀罗干涉仪具有很高的灵敏度和高达 10^{10} 的对比度. 这样的布里渊光谱仪适合于自旋波激发的研究，对多层磁结构的研究灵敏度能够达到研究单层的灵敏度. 串接法布里-珀罗干涉仪的选频元件也是采用标准具(etalon)，这

是由两片平行的光学镜片构成的，它的平整度好于$\lambda/200$，反射率为 92%~96%. 假如两片光学镜片之间的距离是$\lambda/2$ 的整数倍，该标准具可以透过波长为λ的光. 一般的布里渊散射中的干涉仪只用一个标准具，鉴于它对透射光级数不确定的指认(因为透射是镜片间距的$\lambda/2$ 周期)，不能对非弹性激发进行研究. 串接 F-P 干涉仪则将两个标准具以串接的方式安装在一个平移台上，该台由压电驱动. 图 5-5-2 简略表示两个标准具的串接情形. 其中 d_1 和 d_2 分别表示第一和第二个标准具两片镜面之间的距离(即它们的光学距离)，θ是垂直于 F-P1 和 F-P2 两个轴之间的倾角. 调节透射光并同时扫描，当夹角$\theta = 0$ 时，光腔长度的变化遵循如下条件

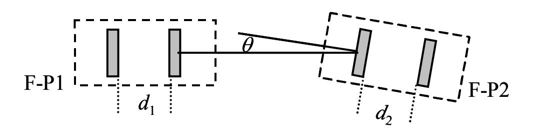


图 5-5-2　串接标准具简图，其中 d_1，d_2 分别是法布里-珀罗干涉仪 F-P1，F-P2 两个标准具两镜面之间的光学距离，θ是 F-P1 和 F-P2 两光轴之间的倾角.

$$\frac{\Delta d}{\Delta d_2} = \frac{d_1}{d_2} \tag{5.5.1}$$

因而一对相同级数的散射光通过自由谱范围以同一的速度扫描，克服了常规的法布里-珀罗干涉仪级数的不确定性. 当$\theta \neq 0$ 时(它们的可动镜安装在同一个平台上)，光腔长度变化为

$$\frac{\Delta d}{\Delta d_2} = \frac{d_1}{d_2} = \frac{1}{\cos\theta} \tag{5.5.2}$$

在两个光学腔同时具有零间隙下，式(5.5.2)自动得以满足. 调节外加在两个分开的标准具上的扫描高压发生器的振幅，能够实现两个标准具的扫描同步[18]. 在一定的 d_1 下，两个标准具在光传输中，d_1 的$\lambda/2$ 变化使 F-P1 进入下一个传输级. 由于可动镜的同一安装，第二个标准具的间隔变小一个 $\cos\theta$因子，因而 F-P2 不处于传输中. 两个标准具的传输最大值位于不同的 d_1 值. 非弹性的激发只有处于共同传输级才被传输. 这样的系统对部件的要求相当高，两个平面镜的平整度要求达到$\lambda/200$，平行度达到$\lambda/100$. 如此高的平行度调整是通过模拟反馈电路借助计算机控制完成的. 为了提高对比度以方便测量弱的非弹性散射信号，采用了反馈反射器和镜子使传输信号在两个标准具间来回通过若干次的办法解决. 当代 F-P 干涉仪大多采用 3+3 配置，即如图 5-5-3 所示的两个三通的 F-P 干涉仪串接起来形成的布里渊光谱仪. 为了防止扫描时弹性散射峰进入光电检测器因光强过高而损坏光电检测器光电倍增管，系统中装置了一个声光调制器或者一个可控光阀予以解

决. 当扫描自由谱范围，刚要接近弹性散射峰时，该光阀挡板自动插入光路，挡住强的弹性散射光进入光电检测器. 两个标准具的光腔光学距离 d_1, d_2 和倾角 θ 与布里渊谱的测量要求密切相关. 经验上两组 5 通串接的法布里-珀罗干涉仪，每个具有锐度约 70，第一条奇异线强度相对于扫描范围的比率的计算机计算表明，d_2/d_1 的最佳比率范围 0.92~0.94，或者 θ 的范围 23°~20°，由此得到第一条奇异线的抑制为 10^5，扫描范围约 20 级. 然而如果扫描范围不是主要的考虑因数时，例如第二个标准具是一个共焦腔完成高分辨率的线宽测量时，则用较大的 θ 值更有利.

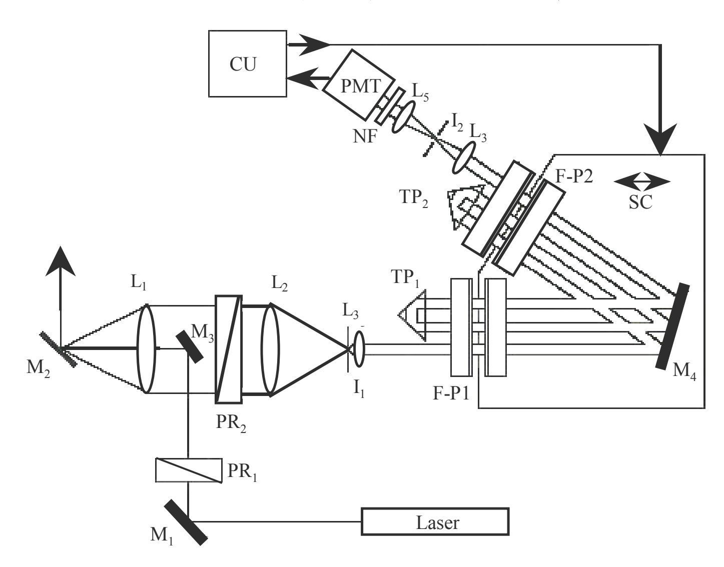


图 5-5-3　三通串接布里渊光谱仪光路图，PR_1, PR_2 分别是入射激光和散射光的偏振旋转器，M_1~M_4 反射镜，L_1 聚焦透镜，L_2 收集透镜，I_1 光阑，L_3 准直透镜，L_2-I_1-L_3 空间滤波器，F-P1-F-P2 两个串接的法布里-珀罗干涉仪，TP_1-TP_2 直角反射棱镜，L_3-I_2-L_5 空间滤波器，NF 中性滤波器，PMT 光电倍增管，CU 计算机控制单元，SC 表示在布里渊光谱仪的自由谱范围扫描.

值得注意，第一组标准具选用 5 通，第二组标准具选用 4 通构成的串接法布里-珀罗干涉仪显示了如下的优点[19]: 增强了伺服控制，提高对比度和奇异线的抑制能力. 简单布里渊谱快速测量时，常规的多通标准具很容易转换操作.如果单单满足布里渊谱快速测量这一条，则 5 通是最佳选择[20].

5.5.3　磁性膜时间-空间分辨布里渊光谱仪系统

对线性自旋波和非线性自旋波模的研究能够获得磁性性质，例如磁各向异性，磁内场不均匀性，磁元之间的耦合等信息. 非线性波现象，如自旋波的参量和动态不稳定性，自旋波自振荡，混屯动力学，自旋波波包的非线性衍射和自聚焦等引起了人们的特别兴趣，这是因为它们含有丰富的信息[21~23]. 自旋波在薄层磁性

材料，如钇铁石榴石 YIG($Y_3Fe_5O_{12}$)薄膜具有小的铁磁共振线宽($2\Delta H$=0.4Oe)，是研究非线性自旋波传播的重要材料，非线性性质和色散特性能够通过改变偏置磁场的大小和方向进行控制. 布里渊光谱是研究磁性薄膜中线性和非线性自旋波的重要技术.

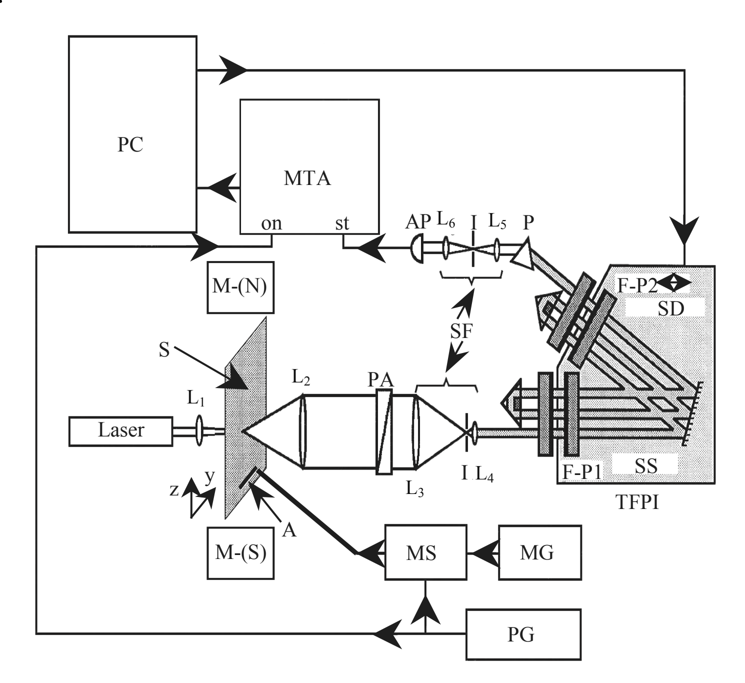


图 5-5-4　磁性薄膜正向散射下的时间-空间分辨布里渊谱光路图. L_1 聚焦透镜，S 磁性薄膜样品，M-(N)，M-(S)磁铁的北极和南极，A 天线，L_2 收集透镜，PA 极化分析器，L_3-I-L_4，L_5-I-L_6 两片透镜和中间的光阑构成的两组空间滤波器，MS 微波开关，MG 微波发生器，PG 脉冲发生器，TFPI 串接法布里-珀罗干涉仪，SS 扫描级，SD 扫描方向，P 棱镜，AP 带有光阀的雪崩二极管，MTA 多通道时间分析器(“on”接通，“st”中断)，PC 计算机.

为测量研究磁性薄膜的时间-空间分辨布里渊谱，在图 5-5-3 三通串接布里渊光谱仪光路的基础上进行改进得到了如图 5-5-4 所示的正向散射的磁性薄膜的时间-空间分辨布里渊谱测量系统(如果在样品光路参考图 5-5-3 作些调整，也可以结构成背散射测量系统). 自旋波是由微波输入天线 A 产生的. 如果频率为ω_0的微波加在输入天线上，则发射一个自旋波，其波矢由自旋波$\omega_0(q)$色散关系决定的. 样品与马达连接，扫描入射在样品上的激光束能够测量空间分布. 自旋波的有效激发波矢间隔$|q|$<300rad/cm，其上限是由天线的宽度决定的，因此散射到正向的散射光在低波矢范围具有高的灵敏度. 时间分辨是通过时间关联单光子计数方法，类似于质谱仪的飞行时间测量技术实现的. 分频装置串接法布里-珀罗干涉仪是 3+3 多通组态. 脉冲发生器 MG 产生的脉冲(持续期 10~30 ns，重复率 1MHz)输到

微波开关 MS，形成一个脉冲微波场，从而产生一个自旋波脉冲. 来自脉冲发生器的输出信号用来起动一个 24 位，1.2GHz 时基的参考计数器的计数脉冲. 如果自旋波脉冲和激光光斑交叉，则形成非弹性光散射. 散射光通过 F-P 干涉仪，由单光子检测器检测. 检测器的输出信号用来关断参考计数器. 计数器测量自旋波脉冲发射至脉冲到达激光斑点之间的时间(称为逃逸时间). 通过计数器寻址存储阵列单元，过程不断重复进行. 当积聚大量信息后，存储阵列中的内容代表处于激光斑点处光散射截面(正比于自旋波的强度)的时间变化. 重复上述过程测量样品上其他激光光斑位置结果，得到具有不同延迟时间的二维自旋波强度分布图. 这些数字图像动画中的数据，每一帧代表具有一定延迟时间的自旋波强度的空间分布[24]. 整个系统数字信号处理装置由计算机借助于 RS232 接口装置完成. 收集一个激光斑点的采集时间为 5s，如果磁性膜的取样面积为 $2\times6\ \mathrm{mm}^2$，网格尺寸为 0.1 mm，整个采集时间约 2h.

这一布里渊散射系统的空间分辨率主要决定于激光束聚焦的尺寸(30~50μm). 因而不能直接确定局限在微米尺度(1~2μm)的磁点和磁线的自旋波的空间分布. 然而光散射的强度作为平面内的转移波矢的依赖关系能够测量得到，该强度正比于自旋波模分布的傅里叶分量，从而获得模分布的信息. 在石榴石薄膜情形，线性和非线性自旋波的自限波包的尺度为 0.5~1 mm，这时自旋波的空间分布可以将激光束沿样品扫描直接测量到.

5.6　共振布里渊散射

共振布里渊散射先前用于探测 II-VI 族半导体偶极子允许的激子态[25]. 1972 年理论上建立了半导体中由耦合激子-光子，也即激子-极化声子(激元)引起的声学声子共振布里渊散射[26]. 理论预言布里渊谱峰的共振增强和色散，激光激发能量高于激子态能量时出现附加的布里渊谱峰. 实验上对半导体 CdS[27]，CdSe [28]以及 ZnSe[29]的研究发现了布里渊共振散射. 但是杂质，掺杂通过激子-极化声子模对声学声子共振散射的影响，在低于激子态多少的能量下，材料的压电性才对横向声学声子的共振散射起作用，以及样品的表面制备状况对布里渊谱的影响等问题有待研究.

图 5-6-1 示出两个温度 35K 和 65K 下 CdS 的共振布里渊散射谱. 由第 2 章表 2-2-1 能量单位的转换关系，这两个温度当于 $50\ \mathrm{cm}^{-1}$ 和 $94\ \mathrm{cm}^{-1}$. 35 K 下在斯托克斯和反斯托克斯边出现很强的纵向声学声子 LA 和弱的横向声学声子 TA(零频中心峰相应于激光激发频率). 温度升高到 65 K 时，TA 模消失，LA 模的强度下降，谱背景升高. 图 5-6-2(a)是入射光的偏振方向垂直和平行于 c 轴情况下 LA 声子的布里渊谱随温度的变化. 图 5-6-2(b)是偏振方向垂直于 c 轴情况下 TA 声子谱

的温度行为. 垂直于 c 轴的偏振方向相应于 A 激子共振散射，平行于 c 轴的偏振方向相应于 B 激子共振散射[31]. 前者出现纵向声子的频率色散；后者出现共振增强并有小的频率色散. 一般情形的背散射组态下横向声学声子由于对称性的缘故是禁止的. 图 5-6-2(b)表明观察到横向声学声子，这是归于声子和激子之间通过形变势互作用或者压电互作用的强烈耦合的结果. 很可能是压电效应和A 激子的互作用的结果. 低温下通过改变激发光源的能量产生共振，借助声子和纵向电场的压电耦合，在激子共振附近观察到横向声学声子[32]. 温度将激子态调谐到固定的激光频率，横向声学声子从 10 K 开始出现，这一温度对于 488 nm 的入射激发，相当于 A 激子以下 90 cm^{-1} 的能量.

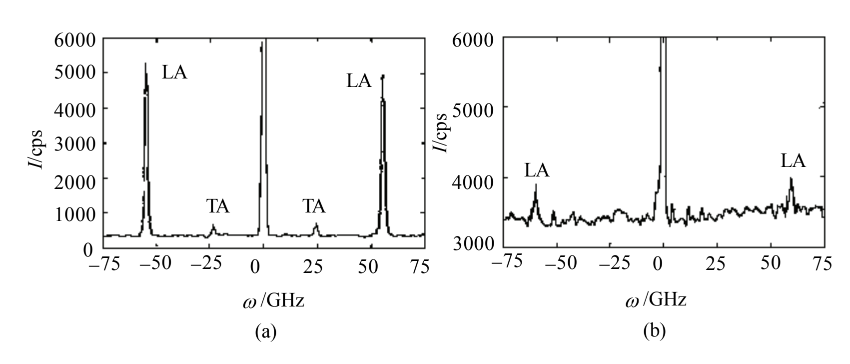


图 5-6-1　片状 CdS 半导体在不同温度下的共振布里渊谱:
(a) 35K，(b) 65K，激光激发线 488 nm[30].

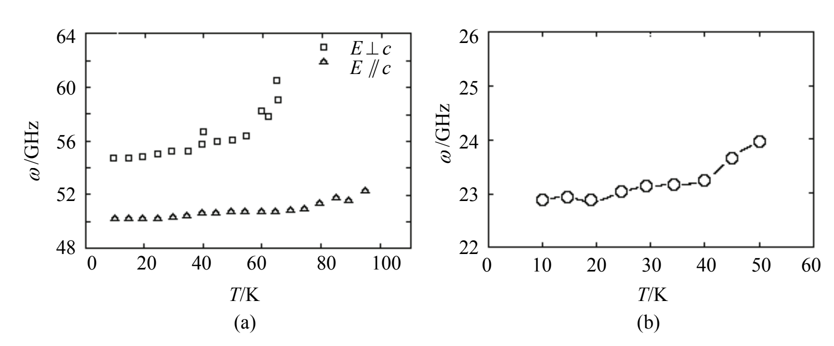


图 5-6-2　片状 CdS 布里渊谱的温度效应: (a) LA 模，(b) TA 模[30].

5.7　受激布里渊散射

5.7.1　受激布里渊散射压力波

当一个频率为ω_1 的强光场(>10^9 V/m)与一个频率为Ω的共传播的压力波相作用时，产生了向后的散射. 根据斯托克斯布里渊散射能量守恒关系，散射光的频

率$\omega_s=\omega_i-\Omega$. 入射光场和散射光场之间的干涉包含一个具有频率$\Omega=\omega_i-\omega_s$的声子频率项. 如果足够强时，本身产生了一个声波. 放大了的声波更有效地散射入射场，因而以斯托克斯频率放大散射光. 如果泵浦入射光和斯托克斯波在一个扩展了的距离上重叠，互作用导致斯托克斯强度呈指数式增加. 在聚焦几何情形，这是背散射组态，这时正向声波消失；在腔体情形，90°下尚能实现受激布里渊散射.

两个光场可以产生一个压力波. 它或者是电致伸缩型的或者是吸收型的. 在无损失的介质中，电致伸缩型处于主导位置，吸收型则在有损失的介质中出现. 电致伸缩通过静态电场诱发的压力为[33]

$$p_{\mathrm{st}}=-\rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\frac{E^2}{8\pi}\equiv-\gamma_{\mathrm{e}}\frac{E^2}{8\pi} \tag{5.7.1}$$

其中E是静态电场强度，γ_e是电致伸缩常数. 式(5.7.1)右边的负号表示压力在高场强区是下降的，因此液体被吸向高场区，密度则增加.

受激布里渊散射涉及三波过程，即两个光子(激光和斯托克斯光)和一个声子的互作用过程. 它们的普适平面波方程为

$$E_{\mathrm{i}}(r,t)=E_{\mathrm{i}}^0(r,t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}\cdot\boldsymbol{r}-\omega_{\mathrm{i}}t)}+\mathrm{c.c.} \tag{5.7.2}$$

$$E_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r},t)=E_{\mathrm{s}}^0(\boldsymbol{r},t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}\cdot\boldsymbol{r}-\omega_{\mathrm{s}}t)}+\mathrm{c.c.} \tag{5.7.3}$$

$$E_{\mathrm{p}}=E_{\mathrm{p}}^0(\boldsymbol{r},t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\Omega t)}+\mathrm{c.c.} \tag{5.7.4}$$

为方便起见，将位矢$\boldsymbol{r}$取z方向，表示沿z方向传播. 入射光子的频率、波矢由ω_i、$\boldsymbol{k}_i$取为ω_1、k_1，散射光子的频率、波矢由ω_s、$\boldsymbol{k}_s$取为ω_2、k_2. 因此上述方程成为

$$E_1(z,t)=E_1^0(z,t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_1z-\omega_1t)}+\mathrm{c.c.} \tag{5.7.5}$$

$$E_2(z,t)=E_2^0(z,t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_2z-\omega_2t)}+\mathrm{c.c.} \tag{5.7.6}$$

$$E_p=E_p^0(z,t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(qz-\Omega t)}+\mathrm{c.c.} \tag{5.7.7}$$

5.7.2　液体受激布里渊散射

图 5-7-1(a)示出了受激布里渊散射用于观察多重斯托克斯散射的实验装置. 入射激光来自巨脉冲Q开关的红宝石激光器，模选择器提供带宽为 0.04 cm^{-1}的窄带输出. 液体样品池置于透镜的焦平面附近. 694.3 nm 激光线附近的频谱是由放置在 A, B, C 处的法布里-珀罗干涉仪进行记录研究的. 图 5-7-1(b)给出了干涉图，

图中的多重布里渊分量在红宝石激光晶体中得到了放大. 在 A，C 位置干涉图是相同的，而在 B 位置信号太弱不能检测到. 因为大多数液体的布里渊频移大约在 0.2 cm^{-1}，激光的增益曲线需要放大若干个数量级才能记录到. 在多重散射情形，需要在相反方向交替放大若干个数量级. 如果聚焦好时由于互作用距离短则无需这样的放大. 受激布里渊散射的阈值因材料而异. CS_2 的阈值为 30 MW/cm^2，苯和其他液体中阈值大约是 1200 MW/cm^2. 作为比较，在拉曼增益高的 CS_2、硝基苯、甲苯、苯、丙酮等液体中观察到受激拉曼散射. 然而相同的功率下，在水，四氯化碳，甲醇中没有检测到受激布里渊散射.

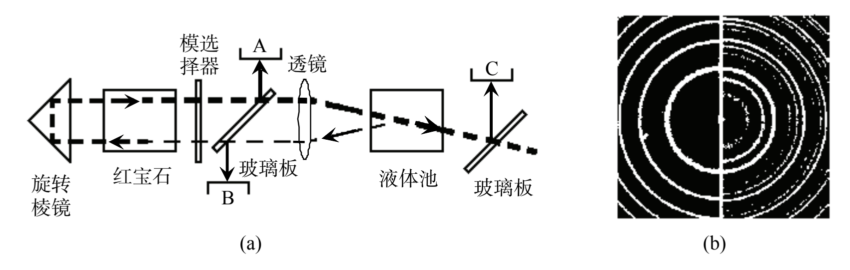


图 5-7-1　液体高阶受激布里渊散射: (a)实验装置，(b)在 A 处记录液体池的法布里-珀罗干涉图，左半边是受激布里渊散射阈值以下记录的结果，右半边记录了三个布里渊分量[34].

5.7.3　几类材料的受激布里渊散射性质

表 5-7-1 示出了一些气体、液体和固体的受激布里渊散射的特征参量[35]. 表中 $\Omega_B(=\omega_l-\omega_s)$是布里渊谱的频移，$\Gamma_B$ 是布里渊谱的线宽，g_B 是静态布里渊增益，g_B^a

表 5-7-1　液体、气体和固体的受激布里渊散射参量和性质

	$\Omega_B/2\pi$/GHz	$\Gamma_B/2\pi$/MHz	g_B/(cm/MW)	$g_B^a(\max)/\alpha/(cm^2/MW)$
CS_2	5.85	52.3	0.15	0.020
丙酮	4.60	224	0.02	0.022
甲苯	5.91	579	0.013	
四氯化碳	4.39	520	0.006	0.013
甲醇	4.25	250	0.013	0.013
乙醇	4.55	353	0.012	0.010
苯	6.47	289	0.018	0.024
水	5.69	317	0.0048	0.0008
环己烷	5.55	774	0.0068	
CH_4(140 原子)	0.15	10	0.1	
光学玻璃	11.0~16.0	10~106	0.004~0.025	
SiO_2**	23.00	26	0.0045	

是布里渊吸收有关的系数. 由表可知，固体(如光学玻璃，SiO_2)的布里渊频移比液体的大，固体的布里渊谱的线宽比气体、液体(除 CH_4 以外)的窄，而它们的静态布里渊增益则较小. 表 5-7-1 中所有的数据均在 694 nm 波长下测试的，表中最后一列参量说明了受激布里渊散射的吸收过程. 转换到其他激光频率 ω_i，$\Omega_B \sim \omega_i$，$\Gamma_B \sim \omega_i^2$，$g_B^a \sim \omega_i^{-3}$，g_B 与 ω_i 无关. 标注**的值是在 694 nm 波长激发下重新计算得到的结果[36].

5.7.4 光纤受激布里渊散射

20 世纪 60 年代后期出现了第一个单模光纤，提供了不中断的光程长度.很快在光纤中实现受激布里渊散射(SBS)，在光纤中传输窄带光信号. 七十年代初光纤中受激布里渊散射的阈值功率的本征损耗约为 10 dB/km[37]，此后光纤中的损耗降低到 4 dB/km，甚至低约两个量级.掺铒光纤放大器的出现从实验和理论上证明轻掺杂铒的光纤放大器能够用来实现数十公里长度的光纤通讯[38~40]. 受激布里渊散射是单模光纤中一类重要的非线性光学效应. 固有的长的相互作用长度和高的功率密度使得出现受激布里渊散射的阈值功率相当低，因此单模光纤是研究受激布里渊散射的一种相当重要的介质[41]. SBS 能够在功率只有几个毫瓦长为 13 km 的低损耗单模光纤中出现，采用了亚毫瓦功率输出的 10 m 长的高锐度的 SBS 光纤环形激光器[41,42].

由于阈值功率的下降，连续波激光作为光源能在光纤中产生 SBS. 图 5-7-2 给出了光纤的受激布里渊散射装置和入射功率-出射功率关系. 图中所用的激光器是连续波 Nd:YAG 型，其输出是光纤通讯的波长 1320 nm. 激光输出功率 30 mW，脉宽 1.6 MHz[43]. 光纤的长度 13.6 km，线性损耗 0.41 dB/km，得到的有效长度 7.66 km. 光隔离器是用来阻挡背散射光进入激光器的. 在不同的泵浦功率下同时测量了透射和反射功率，其结果分别以圆圈和黑点示于(b). 输入光纤的功率较小时从光纤顶端反射的光只有 4%. 当输入光纤的功率为 5 mW 时，达到了布里渊阈值，该功率以上反射功率输出大大增加，输出以通过受激布里渊散射产生的背散射斯托克斯分量为主. 当入射功率超过 10 mW，透射功率达到 2 mW 时，SBS 的反射率达到 65%. 实验证明对于几公里长的光纤连接，功率几十毫瓦量级下通过光纤的窄带功率传输会受到 SBS 过程的破坏，在实验室情形 20m 长的光纤其窄带输入光的阈值为 500 mW.

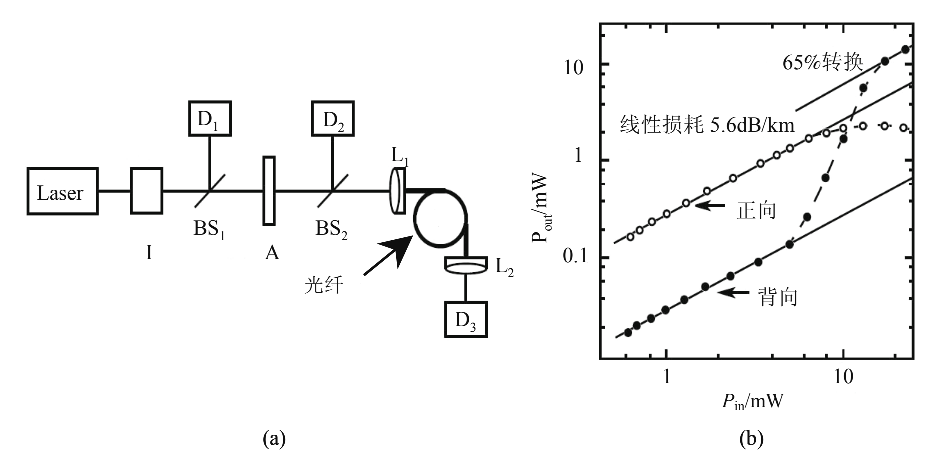


图 5-7-2　光纤受激布里渊散射：(a)实验装置，I 隔离器，BS_1 和 BS_2 分束器，D_1~D_3 光电二极管，A 衰减器，L1 和 L2 聚焦透镜，(b)13.6 km 长的单模光纤的入射功率和出射功率之间的函数关系，圆点代表透射值，黑点代表反射值[43].

5.7.5　受激布里渊散射的应用

1. SBS 的相共轭

光的相共轭是重要的非线性光学性质之一，是 SBS 应用的一个主要方面. 一个入射光场

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}^{0}\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}\cdot\boldsymbol{r}-\omega_{\mathrm{i}}t)}+\mathrm{c.c.} \tag{5.7.8}$$

的复共轭光场的空间性质有

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}^{*}\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}^{*}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}\cdot\boldsymbol{r}-\omega_{\mathrm{i}}t)}+\mathrm{c.c.} \tag{5.7.9}$$

式(5.7.8)和式(5.7.9)中 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}$ 是入射波波矢，ω_{i} 是入射载波角频率，$\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}$ 是极化矢量. c. c. 表示复共轭. 显然式(5.8.9)等效于时间反演 $\tilde{\boldsymbol{E}}_{\mathrm{c}}(\boldsymbol{r},t)=\tilde{\boldsymbol{E}}_{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r},-t)$. 也就是说共轭波的行进好像是正好看到的背向运动图像.

图 5-7-3 给出了由一个点光源发射的光束有关的相共轭效应. 图 5-7-3(a)中实线是常规镜对点光源的反射情形；虚线表示在相共轭镜情形，具有波矢关系 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{c}}=-\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}$ 的反射束会聚在点光源 S. 理想的相共轭镜满足如下条件[29]：①$\boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}$ 被 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}^{*}$ 替代时波前反向；②$\boldsymbol{k}_{\mathrm{c}}=-\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}$ 时传播方向反向；③出射波的极化矢量是 $\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}$ 的复共轭. 结合第②点，其物理含义是右旋圆偏振光从相共轭镜 PCM 反射呈右旋圆偏振光，与常规镜面的反射不一样，其线性偏振态守恒. 相共轭镜 PCM 的应用说明于图

5-7-3(b)，平面波的波前通过像差介质后发生畸变，通过 PCM 的反射，反向波前(虚线)再次通过相同的介质. 初始的平坦波前由于作用于相共轭波前的像差的相消效应而发生畸变[44].

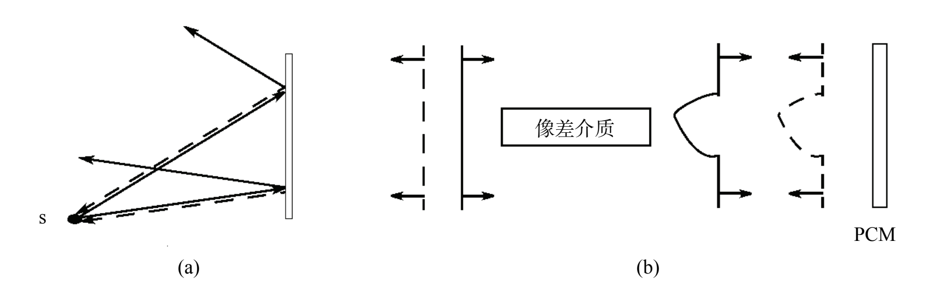


图 5-7-3　光相共轭：(a)由点光源 S 发射的光在常规镜(实线)和相共轭镜(虚线)反射的比较，(b)相共轭镜 PCM 的波前校正.

图 5-7-4 给出了运用受激布里渊散射研究相共轭的实验装置和测量结果[45]. 图 5-7-4(a)示出的实验装置中来自调 Q 的红宝石激光器的激光束通过蚀刻的玻璃板 A 引起像差，然后聚焦到充以甲烷的样品池. 斯托克斯束和激光束由照相机监视. 图 5-7-4(b)记录了实验结果，光斑 1 记录了激光束的分布情况，激光束的发散度为 0.14×1.3mrad. 光斑 2 记录的是背散射几何下的束分布. 可以看出理想的波前重构. 但是光束开始时没有像差，C1 相机记录的光束分布光斑 3 不再包含泵浦束. 当甲烷样品池由一个常规的具有像差的镜子替代后，相机 C1 记录具有像差的激光束的大光斑则示于 4. 这些结果表明有像差的光束比没有像差的光束具有更好的相共轭特性，说明相共轭并不是 SBS 过程的固有性质.

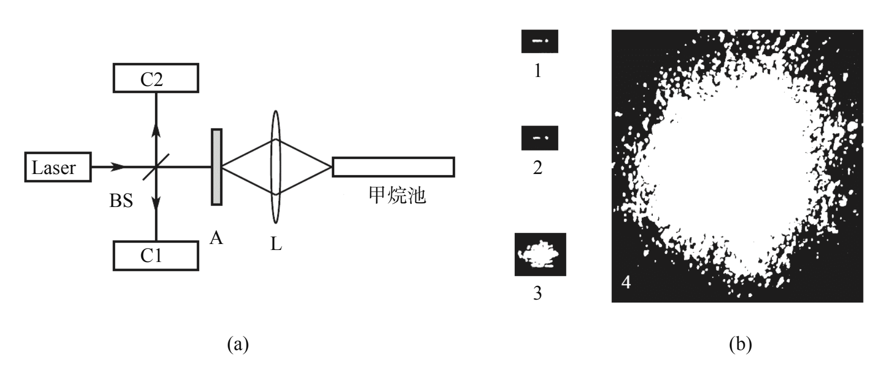


图 5-7-4　受激布里渊散射的相共轭：(a)实验装置，BS 分束器，C1 和 C2 照相机，A 衰减器，L 聚焦透镜，(b)实验测量的束分布：1 激光束，2 背散射束，3 光束初始无像差时 C1 相机记录的束分布，4 甲烷池由一个具有像差的镜子替代后 C1 相机记录的像差激光束的大像斑[45].

2. SBS 的脉冲压缩

脉冲压缩可以通过受激背散射技术实现，不仅可以通过受激拉曼散射(SRS)而且可以通过受激布里渊散射(SBS)完成脉冲压缩. 与受激拉曼相比，SBS 技术具有如下的优点：由于 SBS 出现在背向，而 SRS 的正向增益通常高于背向[46]，因而 SBS 出现二级斯托克斯不是严重问题；SBS 的量子效率因斯托克斯频率几乎等于激光入射频率达到了 100%；SBS 是由自发散射激发的，不需要像 SRS 那样通过注入弱的斯托克斯脉冲激发. 最后斯托克斯束在某种条件下是输入激光束的相共轭，能够自动对不均匀性进行补偿. 图 5-7-5 给出了 SBS 脉冲压缩过程和时间序列[47]. Nd:YAG 激光输出的单纵模(200mJ 的脉冲能量，20 ns 脉宽)导向 1.3m 长的锥形玻璃管，该管置于充以 120atm 的甲烷样品池内. 在光电二极管和示波器上检测到脉冲信号(图 5-7-5(a)). “输入 1”和“产额”分别表示 20 ns 持续期的激光脉冲和经过波导后泵浦脉冲的透射部分. 产额的突然下降说明 SBS 的开始. 本实验中转换效率达到 70%. 图中标注 SBS1 的压缩相共轭脉冲是由持续期尾 2 ± 0.5 ns 的尖峰(比泵浦脉冲短 10 倍)和紧跟着的拖尾构成的，产生了激光脉冲的分布. 背散射脉冲进入激光并被放大(“输入 2”)，又导入波导进行第二次压缩. 压缩了的脉冲(“SBS2”)是一个 2 ns 持续期的单脉冲. 脉冲压缩率达到 10. 放大了的压缩脉冲的奇特波形(“输入 2”)是由于“SBS1”的布里渊频移和激光纵模不匹配的缘故. 正是“输入 2”的短的相干长度使得第二次压缩的转换效率较低. 图 5-7-5(b)说明了导致脉冲压缩互作用的三个相互作用场(激光场，斯托克斯场，声波场)的时间序列. 泵浦脉冲的前沿回扫产生的 SBS 脉冲和入射波的其余部分拍频产生强的声波(布里渊波矢 $q_B \sim 2k_i$，布里渊频移 $\Omega_B \sim 2n\omega_i v/c$)，转而又作为一块光栅反射入射波，进一步相干增强 SBS 波. 声子包络的前沿形成了反射镜，由于反射率的不断加大而反射和压缩脉冲.

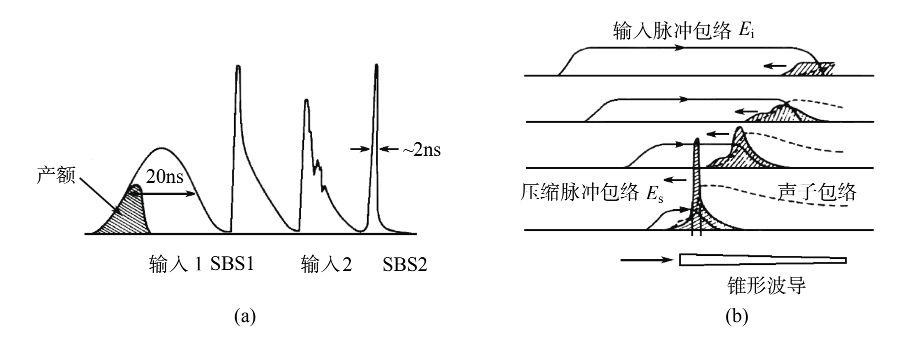


图 5-7-5　受激布里渊散射的脉冲压缩：(a)二级脉冲压缩的输入，产额和 SBS 信号，(b)锥形波导中方波输入脉冲的 SBS 压缩的时间序列[47].

3. 其他方面的应用

利用受激布里渊散射可以制作布里渊激光器. 将布里渊介质置于腔体中利用布里渊增益制作布里渊激光[48]. 为了完成激光锁模需要的振荡，相互作用的长度必须足够长以使增益达到 5×10^{-3} cm/mW 的数量级.光纤中泵浦束和斯托克斯束能够一起传播一段长的距离. 谐振腔分为直线和环形两类，它们的特性则不同，这是因为泵浦束和斯托克斯束在两个方向同时传播. 通过级联技术产生受激布里渊散射多重斯托克斯级，四波混频是引起反斯托克斯发生的原因. 这样的激光输出出现许多条斯托克斯和反斯托克斯频谱线，其数目和泵浦功率有关. 在连续波氩离子激光器 514.5 nm 泵浦的法布里-珀罗腔体的 20m 长的光纤中观察到 14 条谱线，其中 10 条是斯托克斯线[49].

布里渊增强四波混频是近乎简并的四波混频，其中四束波通过布里渊进行非线性耦合[50]. 信号束相对于一个泵浦束具有一个布里渊频移，因此产生的干涉图形以声波速度行进，并驱动声波. 这样散射第二个泵浦束形成共轭光束. 由布里渊增强四波混频的相共轭在实验上高达 10^6，这是因为不稳定性产生的结果，共轭强度随时间呈指数式的上升，这一过程直到泵浦束耗尽为止. 如果反斯托克斯信号产生一个斯托克斯共轭，则获得最大的共轭功率，如果采用一个斯托克斯频移信号，则达到了最小信号条件.

5.8　相干瑞利-布里渊散射

相干瑞利-布里渊散射是由两个激光束相交在气体上通过光学偶极子力产生波浪式的气体扰动，第三个窄带探测激光束从气体扰动相干的散射形成相干瑞利-布里渊散射信号. 由于气体扰动具有波结构，该散射过程类似于一束光受到光栅的衍射.因此相干瑞利-布里渊散射信号的传播遵循相匹配条件.为了将信号从泵浦束的噪声中分离出来，泵浦束和探测束的偏振方向彼此呈垂直配置，信号保持探测束的偏振方向.相干瑞利-布里渊散射具有集束线型和高的信噪比，它的线型是由气体密度扰动决定的，这种扰动是由两个相对的激光束相交于样品池(背散射型)借助光偶极力产生的. 激光产生的偶极力场和气体分子的相互作用提供一种可能性去扰动或者输运气体分子系综[51]. 相干瑞利-布里渊散射的线型可用一个均匀性参量 y 来表征，该参量具有散射波长与气体平均自由程比率的数量级，相应的动态范围 0 至 3.当均匀性参量趋于 0，即在无碰撞极限情况下，相干瑞利-布里渊散射的线型比相应的自发瑞利散射高斯分布线型宽.当均匀性参量增加时，布里渊双对有利于泵浦束的泵浦，比相同均匀性参量下的自发布里渊散射峰强.

与气体密度扰动有关的相干瑞利-布里渊散射的线型可以表示为

$$S(k,\omega) \propto \delta\bar{\rho}^*(k,\omega)\delta\bar{\rho}(k,\omega) \tag{5.8.1}$$

其中 $\delta\bar{\rho}(k,\omega)$ 是密度扰动 $\delta\rho(x,t)$ 的空间-时间傅里叶变换.

图 5-8-1 给出了不同均匀性参量 y 下的相干瑞利-布里渊散射线型. 图中粗虚线表示无碰撞自发瑞利散射高斯曲线，每条曲线下的面积均归一化到了 1. $y\to 0$ 的线是由空间-时间域无碰撞动力学方程得到的[52]. 我们看到在同样的参量的情况下，布里渊双对的强度比自发散射强得多. 当 y 增加时，瑞利峰强度与布里渊强度之比越来越小，然而在自发散射情形，这一比值趋于朗道-普拉垂克关系 $(C_p - C_V)/C_V$ ，说明气体的声波是有利于偶极子场的泵浦的.

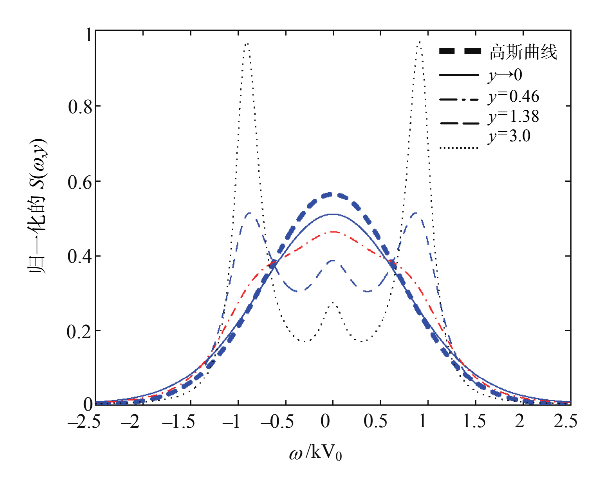


图 5-8-1　不同均匀性参量 y 下的相干瑞利-布里渊散射线型[51].

图 5-8-2 是气体相干瑞利-布里渊散射测量装置，Q 开关倍频的宽带 Nd:YAG 激光器产生两束泵浦光. 激光的半高宽等于 26.5 GHz，模结构调制频率 250 MHz. 持续期 7 ns，即使在暗室，脉冲调到最小电平，肉眼仍能够看到. 光强的调节是通过旋转放置于激光出口和格兰极化器之间的半波片完成的. 这样的布局确保不改变激光脉冲的时间波形. 探测脉冲和信号对气体起伏的影响可以忽略，这是因为它们的强度乘积比泵浦束的强度小得多. 由图可以看到，两个泵浦束呈 178° 聚焦于样品池. 聚焦区域的直径约 200μm. 小心地调节泵浦束，使得两束同时到达互作用区. 探测束相对于泵浦束的调节以获得最大信号. 它们的最佳延迟为 1 ns，两个激光器的时间起伏，每个大约 2 ns. 信号束和泵浦束 1 之间用一个薄膜偏振器分开，信号传输 7m 距离到达检测器. 由于行进了长的距离，来自气体池壁和光学元件的弹性散射大大衰减，信号的能谱通过一个标准具(自由谱范围 11.85 GHz，名义锐度 100)分辨出来. 标准具置于恒温套内，温度的稳定度为±0.1K. 探测激光束扫描该标准具的通带，同时每次扫描时，一小部分探测激光束通过另外一个

900 MHz 的标准具，检测激光频率及其稳定性. 气体池是由 0.8m 长的不锈钢管构成的，内径 2 英寸. 管的两端设有抗反射涂层的镜子. 在管子冲到所需压力前，气体池被抽真空，并以工作气体冲洗内部.

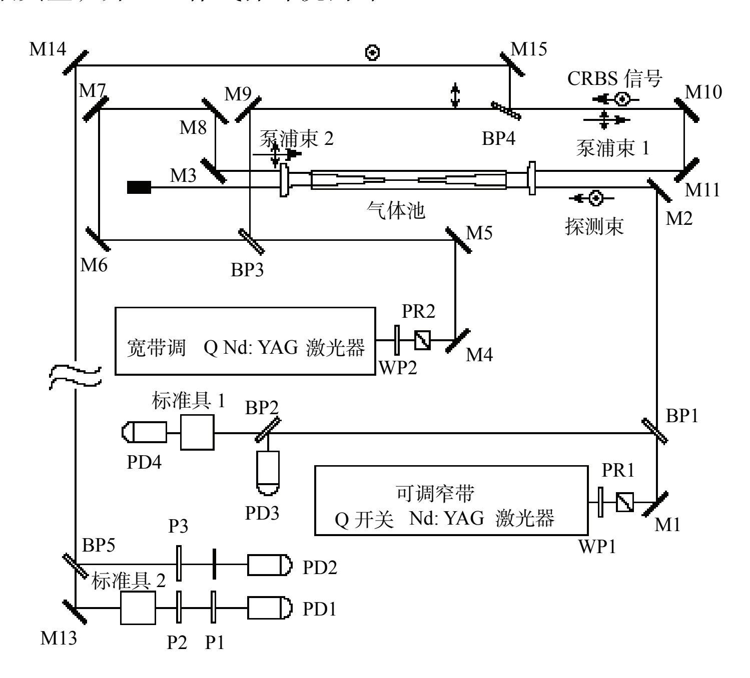


图 5-8-2　气体相干瑞利布里渊散射系统：M1~M15:反射镜，BP1~BP5 分束器，P1~P3 光阑，PR1 和 PR2 极化旋转器，PD1~PD4 光电二极管，WP1 和 WP2 1/2 波片[53].

相干瑞利-布里渊散射可以用来诊断气体，它在低压中性气体和弱离化等离子体的温度测量方面发挥作用. 从相干瑞利-布里渊散射的线型能够获得弛豫过程的信息，例如由该谱中的布里渊峰的宽度得到声波耗散时间. 和自发光散射相比，相干瑞利-布里渊散射大大地提高了信噪比. 这些信息局域在激光束的互作用区. 在多数情形下这样的测量是非干涉型的，因为光偶极力对气体分子只产生弱的扰动. 信号束特性有可能在使用光学元件检测器分析信号时，有一个宽的选择范围，光路的复杂程度则与相干反斯托克斯拉曼散射相当. 单点相干瑞利-布里渊散射技术，加上光谱仪对信号的分析，可以研究分子气体和气体混合物，比如空气的动力学问题.

相干瑞利-布里渊散射具有如图 5-8-3 所示的三类模式: (a)两泵浦束相对照射背散射型，(b)两泵浦束同向照射正向散射型以及(c)重叠散射型.

第一类背散射型相当于具有大的气体扰动波矢 $\boldsymbol{k}$ 和小的均匀参量 y 情形. 密度扰动的波矢 $\boldsymbol{k}$ 和入射激光波矢 $\boldsymbol{k}_i$ 以及两泵浦束间的交叉角 θ 有关,

$$k = k_{\mathrm{i}} \sin(\theta / 2) \tag{5.8.2}$$

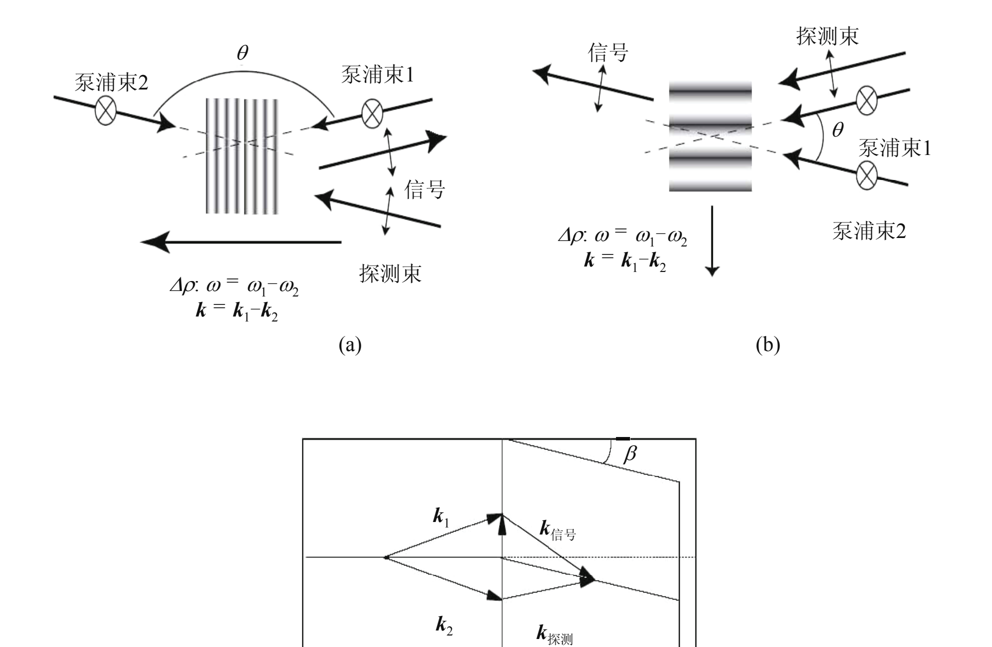


图 5-8-3　相干瑞利-布里渊散射组态: (a)背散射，(b)正向散射，(c)重叠散射. $\boldsymbol{k}_1$，$\boldsymbol{k}_2$ 分别是泵浦束 1 和 2 的波矢，$\boldsymbol{k}$ 是密度扰动波矢，ω是角频率[53].

均匀性参量 y 为

$$y = \frac{1}{k_{\mathrm{i}} v_0 \tau \sin(\theta / 2)} \tag{5.8.3}$$

第二类正向散射型的两泵浦束之间的交叉角θ<π/2,均匀性参量y可取大的值.这时布里渊峰起主导作用. 由图(a)和(b)可知，泵浦束与待测材料间的相互作用随泵浦束之间的交叉角θ变化，说明信号强度是θ的函数.

第三类重叠散射型，探测束和信号束确定的平面围绕气体扰动波矢转过β角度，容易达到相匹配条件. 由于信号束不沿泵浦束的路径前进，与前两类组态，背向散射和正向散射相比，信号更容易挑选出来. 泵浦束与待测材料间的相互作用体积和 $\cos\beta$因子有关，具有相应的共平面组态. 当β接近 0 时，因子接近于 1.

相干瑞利-布里渊散射可被看做非共振近乎简并的四波混频，由此人们可以设计其他相匹配的方案.

参 考 文 献

[1] Fabelinskii I L. Molecular Scattering of Light. New York: Plenum Press，1968

[2] Evans W A B，J G Powles. J Phys A，1974，7: 1944

[3] Boyd R W. Nonlinear Optics. Academic Press Inc., 1996

[4] Einstein A. Ann. Phys.，1910，33: 1275

[5] Dil J G. Rep Prog Phys，1982，45: 286

[6] Landau L D，Lifshitz E M，Oitaevskii L P. Electrodynamics of Continuous Media. Butterworth Heinemann Press，1993

[7] Abe H，Saitou H，Ohmura M，Yamada T，Miwa K. IEEE Ultrasonic Symposium，1987: 91

[8] Moe J K. Acta Cryst B，1968，24: 179

[9] Nye J F. Physical Properties of Crystals. Oxford: Clarendon Press，1957

[10] Kasprowicz D，Kroupa J，Majchrowski A，Michalski E，Drozdowski1 M，Zmija J. Cryst Res Technol，2003，38: 374

[11] Furusawa F，Chikagawa O，Tange S，Ishidate T，Orihara H，Ishibashi Y，Miwa K. J. Phys Soc Japan，1991，60: 2693

[12] Jung H R，Park J H，Kim J N，Lee J I，Jin B M，Yu Y S，Kim S C，Lee S. J Korean Phys Soc，1998，32: S521

[13] Kwok P C. Ph. D. Thesis. Harvard University，1965

[14] Kwok P C，Martin P C，Miller P B. Solid State Communs，1965，3: 181

[15] Herzfeld K F，Litovitz T A. Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves. New York: Academic Press，1959

[16] Fabelinski I L. Molecular Scattering of Light. English translation by Beyer R T. New York: Plenum Press，1968

[17] Sandercock J R. Proc of 7th Int Conf On Raman Spectroscopy. Ed by Murphy W F，Amsterdam: North-Holland，1980

[18] Dil J G，Von Hijningan N C J A，Van Dorst F，Arts R M. Appl Opt，1981，20: 1374

[19] Lindsay S M，Anderson M W，Sandercock J R. Rev Sci Instrum，1981，52: 1478

[20] Lindsay S M，Shepherd I W. J Phys E，1977，10: 150

[21] Wigen P E.Nonlinear Phenomena and Chaos in Magnetic Materials. Singapore: World Scientific，1994

[22] Cottam M G.Linear and Nonlinear Spin Waves in Magnetic Films and Superlattices. Singapore: World Scientific，1994

[23] Buettner O，Bauer M，Demokritov S O，Hillebrands B，Kivshar Y S，Grimalsky V，Rapoport Y，Slavin A N. Phys Rev B，2000，61: 11576

[24] Video sequences in the AVI format can be downloaded from the home page http://physik.uni-kl.de/w_hilleb.

[25] Koteles E S. Investigations of Exciton-Polariton Dispersion using Laser Techniques，in Excitons Ed by Rashda E，Sturge M. Amsterdam: North-Holland Press，1982

[26] Brenig W，Zeyher R，Birman J L. Phys Rev B，1972，6: 4617

[27] Wicksted J，Matsushita M，Cummins H Z，Shigenari T，Lu X Z. Phys Rev B，1984，29: 3350

[28] Herman C，Yu P Y. Solid State Commun，1978，28: 313

[29] Sermage B，Fishman G. Phys Rev Lett，1979，43: 1043

[30] Pan Z D，Wicksted J P. Proc Okla Acad Sci，1991，71: 25

[31] Bruce R H，Cummins H Z. Phys Rev B，1977，16: 4462

[32] Thomas D G，Hopfield J J. Phys Rev，1962，128: 2135

[33] Boyd R W，Rzazewski K，Narum P. Phys Rev A，1990，42: 5514

[34] Garmire E，Townes C H. Appl Phys Lett，1964，5: 84

[35] Minnhagen L. J Opt Soc Am，1973，63: 1185
[36] Sansonetti C J. J Opt Soc Am B，1997，14: 1913
[37] Smith R G. Appl Opt，1972，11: 248
[38] Simpson J R，Shang H T，Mollenauer L F，Olsson N A，Becker P C，Kranz K S，Lemaire P J，Neubelt M J. J Lightwave Technol，1991，9: 228
[39] Rottwitt K，Bjarklev A，Lumholt O，Povlsen J H，Rasmussen T P. Electron Lett，1992，28: 287
[40] Urquhart P，Whitley T J. Appl Opt，1990，29: 3503
[41] Cotter D. J Opt Commun，1983，4: 10
[42] Stokes L F，Chodorow M，Shaw H J. Opt Lett，1982，7: 509
[43] Cotter D. Electron Lett，1982，18: 495
[44] Nosach O Y，Popovichev V I，Ragulskii V V，Faizullov F S. JETP Lett，1972，16: 435
[45] Zeldovich B Ya，Popovichev V I，Ragulskii V V，Faizullov F S. JETP Lett，1972，15: 109
[46] Murray J R，Goldhar J，Eimerl D，Szoke A. IEEE J Quantum Electron，1979，15: 342
[47] Hon D T. Opt Lett，1980，5: 516
[48] Agrawal G P. Nonlinear Fiber Optics. Academic Press，1995
[49] Hill O，Johnson D C，Kawasaki B S. Appl Phys Lett，1976，29: 185
[50] Scott A M，Ridley K D. IEEE J Quantum Electron，1989，25: 438
[51] Barker P F，Shneider M N. Phys Rev A，2001，64: 033408
[52] Grinstead J，Barker P F. Phys Rev Lett，2000，85: 1222
[53] Pan X G，Shneider M N，Miles R B. 22th AIAA Aerodynamic Measurement Technology and Ground Testing Conf AIAA-2002，2002
[54] 杨经国，杜定旭，姜宏伟，薛康，施昆. 激光振荡器及放大器中受激布里渊散射相位共轭效应的实验研究. 光散射学报，1990，2: 87

第 6 章　拉 曼 散 射

本章我们介绍基本的原子分子振动，基团化合物振动和晶格振动，对拉曼散射和红外吸收的差异进行了对比. 讨论了拉曼散射张量和二级极化率，介绍多晶粉末材料积分拉曼强度计算以及如何通过二级极化率张量元确定正则振动模. 介绍了一级和二级拉曼散射的微观散射过程，散射谱特点. 提出了二级拉曼声子谱的色散特性及其如何区分单声子谱和双声子谱的方法. 较详细地介绍了色散型拉曼光谱仪的工作原理以及系统中关键部件的功能；对傅里叶变换(FT)拉曼光谱技术的原理以及单通和多通 FT 拉曼光谱的特点，共振拉曼散射和瞬态共振拉曼散射，紫外拉曼散射和紫外共振拉曼散射，共焦成像拉曼散射和近场光学拉曼光谱，介绍近场光学拉曼的工作模式和部分应用；最后讨论了极化声子拉曼散射和负折射率极化声子色散关系，费米共振和声子互作用方诺效应，包括氧化物钙态矿的方诺效应，库仑修正方诺共振和压力下同位素替代的费米共振. 有关本章的评述论文和专著，以及拉曼光谱在鉴定宝石，文物，古陶瓷，字画，颜料，油漆，笔迹，指纹，文件印章，违禁药物，罪犯痕量残留物等方面应用见参考文献[2]~[6]，[8]，[9]，[11]，[16]，[21]，[25]~[27]，[37]，[38]，[52]，[58]，[63]，[105]~[128].

6.1　原子分子基团振动模和晶格振动模

拉曼散射研究的基本振动是原子分子振动，在这一节我们给出了常见的碳氢原子分子的几种基本振动，碳氢原子构成的基团振动，其他元素形成的气体的振动，有机化合物的拉曼振动以及部分晶体的晶格振动.

6.1.1　碳氢原子分子振动模

原子分子的振动具有多种方式. 图 6-1-1(a)~(h)给出了常见的碳氢振动模. 其中(a)伸缩振动: C 和 H 原子处于纸面，C 原子和 H 原子沿着 C-H 键的方向作两者之间键的伸缩运动; (b)形变振动: C 和 H 原子处于纸面，H 原子沿垂直于 C-H 键的方向在纸面来回运动; (c)剪切振动: 图中 C 和一个 H 原子形成剪刀的一个臂，C 和另一个 H 原子形成剪刀的另一个臂，两个 H 原子围绕 C 原子作剪刀式的张开合拢运动; (d)C-H 平面内的摇摆振动: 通过 C 原子作一根垂直于纸面的轴，两个 H 原子在纸面作垂直于该轴的同向来回运动; (e)垂直于 C-H 平面的摇摆振动: 通过 C 原子作一根垂直于纸面的轴，两个 H 原子作平行于该轴的同向来回运动; (f)扭

动振动: 通过 C 原子作一根垂直于纸面的轴，两个 H 原子作平行于该轴的反向来回运动; (g)呼吸振动: 苯环中 6 个 H 原子沿各自连接的 C 原子的碳氢键在纸面内同时作伸张或同时收缩运动; (h)雨伞振动: 苯环位于纸面，将垂直于苯环面的轴当做雨伞轴，6 个 H 原子沿伞轴方向，同时作雨伞张开-收拢运动.

(a)　(b)　(c)　(d)　(e)

(f)　(g)　(h)

图 6-1-1　碳氢原子分子振动方式: (a)伸缩振动，(b)形变振动，(c)剪切振动，(d)摇摆(平面内)振动，(e)摇摆(垂直于平面)振动，(f)扭动振动，(g)呼吸振动，(h)雨伞振动. 符号 “⊕” 和“⊙”分别表示沿垂直于 C-H 平面的轴进去和出来的运动方向.

6.1.2　基团振动模

在化学中出现如下的常见的基团,它们的振动频率示于表 6-1-1. 表中第一行，当 R 是甲基 CH_3 时，则基团的振动频率取所列两行中上面一行数值; 当 R 是烷基时，则基团的振动频率取所列两行中下面一行数值.

表 6-1-1　常见基团振动频率/cm^{-1}

(H)(R)C=C(H)(H)	(H)(R)C=C(H)(R)	(H)(R)C=C(R)(H)	(R)(R)C=C(H)(R)	(R)(R)C=CH_2
R=CH_3 1648	1669	1681	1672	1658
R=alkyl1641	1654	1667	1666	1648
(D)(D)C=C(D)(D)	(H)(H)C=C(H)(H)	(Cl)(Cl)C=C(Cl)(Cl)	(H_3C)(H_3C)C=C(CH_3)(CH_3)	(F)(F)C=C(F)(F)
1515	1621	1571	1672	1672
R, R; D, D (环)	H_3C, CH_3; H, H (环)	H_3C, CH_3; H, CH_3 (环)	H_3C, CH_3; H_3C, CH_3 (环)	▷=CH_2
1525	1632	1768	1877	1780

续表

H H 1566	H CH_3 1641	H_3C CH_3 1685	H_3C CH_3 CH_3 H_3C CH_3 CH_3 1686	CH_2 1678
H H 1614	H CH_3 1656	H_3C CH_3 1685	CH_3 C CH_3 1687	CH_2 1657
H H 1649	H CH_3 1678	H_3C CH_3 1685	CH_3 C CH_3 1668	CH_2 1651
H H 1650	1681	H H 1614	H H 1570	CH_3 CH_3 CH_2 1672

6.1.3　气体的拉曼频率

通过遥控拉曼散射可以对大气中的气体进行检测分析[1]. 表 6-1-2 给出了常见的气体的振动频率[2].

表 6-1-2　常见的气体拉曼振动频率/cm^{-1}

样 品	频 率	样 品	频 率	样 品	频 率	样 品	频 率
CO_2	668	CO_2	1409	NO^+	2277	CO_2	3609
O_3	710	CO_2	1430	N_2	2302	H_2O	3652
SF_6	775	CO_2	1528	NO^+	2305	CO_2	3712
NH_3	950	O_2	1556	N_2	2331	NO^+	4422
酯族化合物	987	O_3	1740	CO	2349	N_2	4459
芳族化合物	992	NO	1876	H_2S	2611	NO^+	4478
O_3	1043	O_3	2105	O_3	2800	N_2	4517
SO_2	1151	CO	2145	酯族化合物	2857	NO^+	4534
CO_2	1242	N_2^+	2175	CH_4	2914	N_2	4575
CO_2	1265	NO^+	2221	O_3	3050	NO^+	4590
N_2O	1285	N_2O	2223	伯胺，一级胺	3189	N_2	4633
CO_2	1286	N_2	2244	伯胺，一级胺	3256		
NO_2	1320	NO^+	2248	NH_3，一级胺	3331		
CO_2	1388	N_2	2273	伯胺	3343		

6.1.4 有机化合物拉曼振动模

表 6-1-3 列出了代表性的有机化合物拉曼振动，其中给出了代表性的有机化合物拉曼振动模的类型和相应的振动频率范围[3].

表 6-1-3 有机化合物的拉曼振动模

频率/cm^{-1}	振动模类型	化合物
480~510	SS 伸缩振动	二烃基二硫化物(dialkyl disulfides)
615~630	环形变	单基取代苯(monosubstituted benzenes)
650~660	CCl 伸缩振动	初级氯烷烃(primary chloroalkanes)
620~715	CS 伸缩振动	二烃基二硫化物(dialkyl disulfides)
585~740	CS 伸缩振动	烷基硫化物(alkyl sulfides)
820~825	C_3O 骨架伸缩振动	仲醇(secondary alcohols)
720~830	环振动	对位双取代苯(para-disubstituted benzenes)
749~835	骨架伸缩振动	异丙基基团(isopropyl group)
877	OO 伸缩振动	过氧化氢(hydrogen peroxide)
850~900	对称 CNC 伸缩振动	仲胺(secondary amines)
837~905	CC 骨架伸缩振动	*n* 烷烃(*n*-alkanes)
830~930	对称 COC 伸缩振动	酯族醚(aliphatic ethers)
990~1010	三角环呼吸振动	单基取代苯(mono-substituted benzenes)
990~1010	三角环呼吸振动	偏取代苯(meta-substituted benzenes)
1015~1030	平面 CH 形变振动	单基取代苯(mono-substituted benzenes)
1020~1060	环振动	原取代苯(ortho-substituted benzenes)
950~1150	CC 伸缩振动	*n* 烷烃(*n*-alkanes)
1188~1196	对称 SO_2 伸缩振动	烷基硫酸盐(alkyl sulfates)
1205	C_5H_5-C 振动	烷基苯(alkyl benzenes)
1200~1230	环振动	对位双取代苯(para-disubstituted benzenes)
1251~1270	平面 CH 形变振动	顺式二烃乙烯(cis-dialkyl ethylenes)
1295~1305	CH_2 平面扭曲振动	*n* 烷烃(*n*-alkanes)
1175~1310	CH_2 扭曲和摆动	*n* 烷烃(*n*-alkanes)
1290~1314	平面 CH 形变振动	反式二烃乙烯(cis-dialkyl ethylenes)
1330~1350	CH 形变振动	异丙基基团(isopropyl group)

续表

频率/cm^{-1}	振动模类型	化合物
1368~1385	CH_3 对称形变振动	*n* 烷烃(*n*-alkanes)
1370~1390	环伸缩振动	萘(naphthalene)
1385~1415	环拉伸振动	蒽(anthracenes)
1465~1466	CH_3 形变振动	*n* 烷烃(*n*-alkanes)
1446~1473	CH_3，CH_2 形变振动	*n* 烷烃(*n*-alkanes)
1550~1630	环拉伸（双对）	苯衍生物(benzene derivatives)
1590~1650	NH_2 剪切振动	伯胺(primary amines)
1649~1654	对称 C=O 伸缩振动	羟酸(Carboxylic acids)，环二聚物(cyclic dimer)
1700~1725	C=O 伸缩振动	酯族酮(alphatic ketones)
1720~1740	C=O 伸缩振动	酯族醛(alphatic aldehydes)
2100~2160	C≡C 伸缩振动	烷基乙炔(alkyl acetylenes)
2232~2251	C≡N 伸缩振动	酯族腈(alphatic nitriles)
2231~2301	C≡C 伸缩振动	二烃基乙炔(dialkyl acetylenes)
2560~2590	SH 伸缩振动	硫醇(thiols)
2849~2861	对称 CH_2 伸缩振动	*n* 烷烃(*n*-alkanes)
2883~2884	对称 CH_3 伸缩振动	*n* 烷烃(*n*-alkanes)
2912~2929	反对称 CH_2 伸缩振动	*n* 烷烃(*n*-alkanes)
2965~2969	反对称 CH_3 伸缩振动	*n* 烷烃(*n*-alkanes)
3000~3100	芳香族 CH 伸缩振动	苯衍生物(benzene derivatives)
3300~3400	键合反对称 NH_2 伸缩振动	伯胺(primary amines)

6.1.5　晶格振动模

一些晶体的晶格振动模，包括拉曼活性模和拉曼不活性模示于表 6-1-4. 其中也列出了晶体所属的对称类型[4].

表 6-1-4　一些晶体的拉曼振动模

晶 体	对称类型	声谱支	拉曼活性模	拉曼不活性模
$NaNO_2$	$mm2$　C_{2v}	$\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3$	$3\Gamma_1+3\Gamma_2+\Gamma_3+2\Gamma_4$	
$CaWO_4$，$CaMoO_4$ $SrMoO_4$	$4/m$　C_{4h}	$\Gamma_1+(\Gamma_3+\Gamma_4)$	$2\Gamma_1+5\Gamma_2+5(\Gamma_3+\Gamma_4)$	$4\Gamma_1+3\Gamma_2+4(\Gamma_3+\Gamma_4)$
$BaTiO_3$	$4mm$　C_{4v}	$\Gamma_1+\Gamma_5$	$3\Gamma_1+\Gamma_3+4\Gamma_5$	

续表

晶 体	对称类型	声谱支	拉曼活性模	拉曼不活性模
$SrTiO_3$	4/*mmm* D_{4h}	$\Gamma_2+\Gamma_5$	$\Gamma_1+2\Gamma_3+\Gamma_4+3\Gamma_5$	$2\Gamma_2+\Gamma_1+3\Gamma_2+\Gamma_4+5\Gamma_5$
TiO_2，MnF_2，FeF_2，CoF_2	4/*mmm* D_{4h}	$\Gamma_2+\Gamma_5$	$\Gamma_1+\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_5$	$\Gamma_2+\Gamma_2+2\Gamma_3+3\Gamma_5$
SiO_2	32　D_3	$\Gamma_2+\Gamma_3$	$4\Gamma_1+8\Gamma_3$	$4\Gamma_2$
Bi，As，Sb	3*m*　D_{3d}	$\Gamma_2+\Gamma_3$	$\Gamma_1+\Gamma_3$	
$LiIO_3$	6　C_6	$\Gamma_1+(\Gamma_5+\Gamma_6)$	$4\Gamma_1+5(\Gamma_2+\Gamma_3)+4(\Gamma_5+\Gamma_6)$	$5\Gamma_4$
ZnS，GaAs，GaP	43*m*　T_d	Γ_5	Γ_5	
$CaTiO_3$，$BaTiO_3$，$SrTiO_3$	*m*3*m*　O_h	Γ_4		$3\Gamma_4+\Gamma_5$
CaF_2，SrF_2，BaF_2，$AuAl_2$	*m*3*m*　O_h	Γ_4	Γ_5	Γ_4
Si，Ge，金刚石 C	*m*3*m*　O_h	Γ_4	Γ_5	
NaCl，KBr，NaI	*m*3*m*　O_h	Γ_4		Γ_4
CsCl	*m*3*m*　O_h	Γ_4		Γ_4
简立方，体心、面心立方	*m*3*m*　O_h	Γ_4		

6.1.6　拉曼光谱和红外光谱的比较

人们常说拉曼光谱和红外吸收光谱是两种互补的技术. 它们是研究振动光谱的重要手段，而又隶属于不同的机制. 拉曼散射是通过分子极化率的变化(称作拉曼活性)研究分子对称振动、非极性基团的振动; 红外吸收则是通过偶极矩的变化(称为红外活性)研究分子不对称振动、极性基团的振动. 一些材料是拉曼活性而红外不活性，则可以通过拉曼光谱测量研究; 另一些材料拉曼不活性而红外活性，则可以通过红外光谱测量研究; 还有一些材料拉曼光谱和红外吸收两者均活性. 则可以同时用这两种方法进行测量比较，获得较全面的信息. 表 6-1-5 对拉曼光谱和红外光谱测量技术进行了比较，便于运用这两种技术测量研究.

表 6-1-5　拉曼光谱和红外光谱的比较

测试、应用规范	拉曼光谱	红外光谱
振动谱	对称振动、非极性基团	非对称振动、极性基团
光子参与过程	双光子过程	单光子过程
波数范围 /cm^{-1}	10~4000	10~400，180~4000，4000~20000
分辨率 /cm^{-1}	0.1	0.1~4(视仪器类型而定)
核心部件	双光栅单色仪(色散型拉曼光谱仪) 干涉仪(FT-拉曼)	光栅分光(色散红外光谱仪) 干涉仪(FT-红外)

续表

测试、应用规范	拉曼光谱	红外光谱
检测器	光电倍增管，CCD	热探测器
光度学	发射单束，发射多束(非线性拉曼)	吸收双束
模指认	极好	很好
低频谱	极好	困难
定量分析	较困难	良好

6.2 拉 曼 张 量

6.2.1 拉曼张量表示

由第 2 章，光散射截面为

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{A}{P_{\mathrm{i}}}\cdot\frac{\mathrm{d}P_{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}\Omega} \tag{6.2.1}$$

其中 P_{i} 是入射光的功率，满足

$$P_{\mathrm{i}}=\frac{1}{2\varepsilon_0}C\cdot A\left|E^{\mathrm{i}\sigma}\right|^2 \tag{6.2.2}$$

从电动力学知道[5]，振荡偶极子在散射角 θ 的辐射功率(图 6-2-1)有

$$\frac{\mathrm{d}P_{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{8\pi c}\langle|\ddot{\boldsymbol{P}}|^2\rangle_t\sin^2\theta \tag{6.2.3}$$

这里 $\boldsymbol{p}=\boldsymbol{P}\cdot V$ 是偶极矩，$\langle\ \rangle_t$ 是对时间求平均.

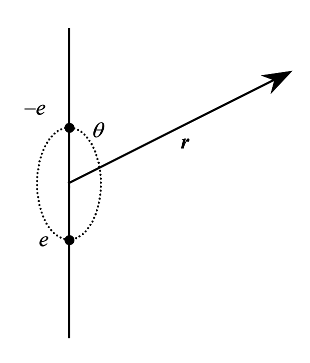


图 6-2-1　偶极子振荡简图.

第 2 章微分散射截面章节有

$$\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}P_{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{V}{32\pi^2\varepsilon_0 c^3}\cdot\langle|\ddot{\boldsymbol{P}}|^2\rangle_t \tag{6.2.4}$$

根据定义极化 $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)$ 为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)&=\chi(\omega_{\mathrm{i}},\omega,Q)\cdot\boldsymbol{E}^{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r},t)\\&=\chi(\omega_{\mathrm{i}})\boldsymbol{E}^{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r},t)+\frac{\partial\chi}{\partial Q}Q(\boldsymbol{r},t)\cdot\boldsymbol{E}^{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r},t)+\frac{1}{2}\frac{\partial^2\chi}{\partial Q_1\partial Q_2}Q_1Q_2\cdot\boldsymbol{E}^{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r},t)+\cdots\end{aligned} \tag{6.2.5}$$

其中 Q 为正则坐标，如果用平面波表示 $\chi\cdot E$ 关系，则有

$$\begin{aligned}&Q(\boldsymbol{r},t)\cdot\boldsymbol{E}^{\mathrm{i}}(\boldsymbol{r},t)\\&=\sum_{\boldsymbol{k}}\{Q\cdot\exp\mathrm{i}[(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\omega t)]+Q^*\exp\mathrm{i}[-(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\omega t)]\}\cdot\{\boldsymbol{E}_0^{\mathrm{i}}\exp\mathrm{i}[(\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}\cdot\boldsymbol{r}+\omega_{\mathrm{i}}t)]\\&\quad+\boldsymbol{E}_0^{\mathrm{i}*}\exp\mathrm{i}[-(\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}\cdot\boldsymbol{r}+\omega_{\mathrm{i}}t)]\}\\&=\sum_{k}[Q\boldsymbol{E}_0\exp\mathrm{i}[(\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}+(\omega_{\mathrm{i}}-\omega)t]+Q\boldsymbol{E}_0^*\exp\{-\mathrm{i}[(\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}+(\omega_{\mathrm{i}}-\omega)t]\}\\&\quad+Q^*\boldsymbol{E}_0\exp\mathrm{i}[(\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}+\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}+(\omega_{\mathrm{i}}+\omega)t+Q^*\boldsymbol{E}_0^*\exp\{-\mathrm{i}[(\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}+\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}+(\omega_{\mathrm{i}}+\omega)t]\}\end{aligned} \tag{6.2.6}$$

如果将 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}$ 代替 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}-\boldsymbol{k}$ ，ω_{s} 代替 $\omega_{\mathrm{i}}-\omega$ ，以及 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{as}}$ 代替 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}+\boldsymbol{k}$ ，ω_{as} 代替 $\omega_{\mathrm{i}}+\omega$ ，方程(6.2.6)右边第一和第二项相应于斯托克斯散射，第三第四项相应于反斯托克斯散射.

式(6.2.5)的一级导数项可以写为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{P}^{(1)}(\boldsymbol{r},t)=&\sum_{\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}}\frac{\partial\chi}{\partial Q}Q^*(\boldsymbol{k},t)\boldsymbol{E}_0^{\mathrm{i}}\exp[\mathrm{i}(\omega_{\mathrm{s}}t-\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}\cdot\boldsymbol{r})]+\text{共轭项}\\&+\sum_{\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}}\frac{\partial\chi}{\partial Q}Q^*(\boldsymbol{k},t)\boldsymbol{E}_0^{\mathrm{i}}\exp[\mathrm{i}(\omega_{\mathrm{as}}t+\boldsymbol{k}_{\mathrm{as}}\cdot\boldsymbol{r})]+\text{共轭项}\end{aligned} \tag{6.2.7}$$

方程(6.2.7)右边第一项加上共轭项代表斯托克斯散射过程，第二项加上共轭项代表反斯托克斯散射过程. 我们取反斯托克斯项予以讨论. 为方便起见，以 $\boldsymbol{k}'$ 代替 $\boldsymbol{k}_{\mathrm{as}}$ ，ω' 代替 ω_{as} ，极化可以写为

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)=\sum_{\boldsymbol{k}'}[\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k}',t)\cdot\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r})+\text{共轭项}] \tag{6.2.8}$$

其中

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k}',t)=\frac{\partial\chi}{\partial Q}Q^{*}(\boldsymbol{k},t)\boldsymbol{E}_{0}^{\mathrm{i}}\exp(\mathrm{i}\omega' t) \tag{6.2.9}$$

运用傅里叶变换

$$Q(\boldsymbol{k},t)=\int Q(\boldsymbol{k},\omega)\exp(-\mathrm{i}\omega t)\mathrm{d}\omega \tag{6.2.10}$$

极化的表示式成为

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k}',t)=\frac{\partial\chi}{\partial Q}\boldsymbol{E}_{0}^{\mathrm{i}}\int Q^{*}(\boldsymbol{k},\omega)\exp(\mathrm{i}\omega_{\mathrm{i}}t)\mathrm{d}\omega \tag{6.2.11}$$

考虑到极化对时间的二阶导数具有结果 $\ddot{\boldsymbol{P}}(\boldsymbol{k}',t)=-\omega_{0}^{2}\boldsymbol{P}(\boldsymbol{k}',t)$
将其代入微分散射截面公式得到

$$\begin{aligned}\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}&=\frac{V}{4\pi c^{3}}\langle|\ddot{\boldsymbol{P}}(\boldsymbol{r},t)|^{2}\rangle_{t}=\frac{V}{4\pi c^{3}}\omega_{\mathrm{i}}^{4}\langle|\ddot{\boldsymbol{P}}(\boldsymbol{r},t|^{2}\rangle_{t}\\&=\frac{V}{4\pi c^{3}}\omega_{\mathrm{i}}^{4}\left|\frac{\partial\chi}{\partial Q}\right|^{2}|\boldsymbol{E}_{0}^{\mathrm{i}}|^{2}\iint\langle Q^{*}(\boldsymbol{k},\omega)Q(\boldsymbol{k},\omega')\rangle_{t}\,\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\omega'\end{aligned} \tag{6.2.12}$$

式(6.2.12)中 $\langle Q^{*}(\boldsymbol{k},\omega)Q(\boldsymbol{k},\omega')\rangle_{t}$ 表示在频率空间的时间平均起伏. $\langle Q(\boldsymbol{k},\omega')\rangle_{t}$ 是复傅里叶变换的振幅，它们是在热起伏的时间尺度上起伏，具有与激发相类似：相位从 0 到 2π的范围变化，振幅具有统计概率分布. 因而可以用δ函数对频率进行平均(振幅的平均是在散射强 0 到峰值之间进行)：

$$\langle Q^{*}(\boldsymbol{k},\omega)Q(\boldsymbol{k},\omega')\rangle_{t}=\langle Q^{*}(\boldsymbol{k})Q(\boldsymbol{k})\rangle_{\omega}\delta(\omega-\omega') \tag{6.2.13}$$

因而单位立体角内的散射功率有

$$\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}P_{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{V}{32\pi\varepsilon_{0}c^{3}}\omega_{\mathrm{i}}^{4}\left|\frac{\partial\chi}{\partial Q}\right|^{2}|\boldsymbol{E}_{0}^{\mathrm{i}}|^{2}\int\langle Q^{*}(\boldsymbol{k})Q(\boldsymbol{k})\rangle_{\omega'}\mathrm{d}\omega' \tag{6.2.14}$$

单位立体角内的微分散射截面则为

$$\begin{aligned}\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}&=\frac{1}{16\pi^{2}}\cdot\frac{V}{\varepsilon_{0}^{2}c^{4}}\omega_{\mathrm{i}}^{4}\left|\frac{\partial\chi}{\partial Q}\right|^{2}\langle Q^{*}(\boldsymbol{k})Q(\boldsymbol{k})\rangle_{\omega}\\&=\frac{1}{16\pi^{2}}\cdot\frac{V}{\varepsilon_{0}^{2}c^{4}}\omega_{\mathrm{i}}^{4}\left|\boldsymbol{e}^{\mathrm{s}}\cdot\frac{\partial\vec{\boldsymbol{\chi}}}{\partial Q}\cdot\boldsymbol{e}^{\mathrm{i}}\right|^{2}\langle Q^{*}(\boldsymbol{k})Q(\boldsymbol{k})\rangle_{\omega}\end{aligned} \tag{6.2.15}$$

由式(6.2.15)，拉曼张量为

$$R_{lm} = \boldsymbol{e}^{\mathrm{s}} \cdot \frac{\partial \vec{\boldsymbol{\chi}}}{\partial Q} \cdot \boldsymbol{e}^{\mathrm{i}} = \sum_{l,m} e_l^{\mathrm{s}} \chi_{lm} e_m^{\mathrm{i}} \tag{6.2.16}$$

其中 χ_{lm} 是二阶拉曼张量的第 l, m 分量(l 和 m 均取 1 到 3). 其中 $\boldsymbol{e}^{\mathrm{i}}$ 和 $\boldsymbol{e}^{\mathrm{s}}$ 分别是入射场和散射场方向的单位矢量.

在研究晶体的振动性质时，激发振幅是声子的振幅，它和晶体中原子离开平衡位置的位移相关. 因此我们可以将下列的位移代替一般的振幅来研究晶体中声子的散射问题

$$u(\boldsymbol{r}, t) = u_0 \exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} + \omega t)] \tag{6.2.17}$$

由式(6.2.17)可以得到相应的晶体拉曼张量

$$\vec{\boldsymbol{\chi}}(\omega_{\mathrm{i}}, \omega, \boldsymbol{u}) = \vec{\boldsymbol{\chi}}(\omega_{\mathrm{i}}, \omega, \boldsymbol{u}) + \frac{\partial \vec{\boldsymbol{\chi}}}{\partial \boldsymbol{u}} \boldsymbol{u} + \frac{\partial^2 \vec{\boldsymbol{\chi}}}{\partial \boldsymbol{u}_1 \partial \boldsymbol{u}_2} \boldsymbol{u}_1 \boldsymbol{u}_2 + \cdots \tag{6.2.18}$$

式(6.2.18)右边第一项是 $\boldsymbol{\chi}$ 的零级项，相应于晶体的瑞利散射；右边第二项是 $\boldsymbol{\chi}$ 的一级导数项，相应于晶体中单个声子参与的散射，称单声子散射，右边的第三项是 $\boldsymbol{\chi}$ 的二级导数项，相应于晶体中两个声子参与的散射，称双声子散射.

6.2.2　拉曼模张量表示和多晶粉末材料积分拉曼强度计算

玻恩和黄昆推导了一个表式，将计算积分拉曼强度归结为估算线性拉曼极化率的虚部[6]. 极化沿 α 方向，场沿 β 方向下第 l 个模的拉曼强度可以表示为[7]

$$I_{l\alpha\beta} = \kappa R_{l\alpha\beta}^2 \int_{-\infty}^{\infty} [n(\omega) + 1] \operatorname{Im} \chi_{l\alpha\beta}(\omega) \mathrm{d}\omega \tag{6.2.19}$$

其中 $\kappa = 2\hbar(\omega_{\mathrm{i}} - \omega_l)^4/(\pi c^4)$，$\omega_{\mathrm{i}}$ 是激光入射频率，ω_l 第 l 个模的频率，$R_{l\alpha\beta}$ 是拉曼张量，$n(\omega) = [1 - \exp(-\hbar\omega_l/(k_{\mathrm{B}}T))]^{-1}$ 是玻色布居数，k_{B} 玻耳兹曼常量，$\hbar = h/(2\pi)$，$\chi_{l\alpha\beta}$ 是第 l 个模对介电极化率的贡献. 由克拉默斯-克勒尼希变换得到

$$I_{l\alpha\beta} = \frac{2\hbar(\omega_{\mathrm{i}} - \omega_l)^4}{c^4 m_l \omega_l} [n(\omega_l) + 1] (R_{l\alpha\beta})^2 \tag{6.2.20}$$

式(6.2.20)说明拉曼活性模的相对强度和声子频率，质量，拉曼张量有关.

第 l 个模的拉曼张量为

$$R_{l\alpha\beta} = \frac{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega_{\mathrm{i}})}{\partial Q_l} \tag{6.2.21}$$

一级拉曼散射下极化率的展开式为

$$P_\alpha = P_{\alpha 0} + \varepsilon_0 \sum_l R_{l\alpha\beta} E_\beta Q_l$$

$$= P_{\alpha 0} + \varepsilon_0 \sum_{ln\gamma} m_l^{1/2} R_{l\alpha\beta,n\gamma} E_\beta e_{ln\gamma} m_n^{-1/2} Q_l \quad (6.2.22)$$

式中 $e_{ln\gamma}$是动力学矩阵的本征矢量，m_n 是第 n 个原子的质量，Q_l 是第 l 个正则模的位移，因而拉曼张量有

$$R_{l\alpha\beta} = m_l^{1/2} \sum_{n\gamma} R_{\alpha\beta,n\gamma} e_{ln\gamma} m_n^{-1/2} \quad (6.2.23)$$

将拉曼张量进行归一化处理，得到适用于单晶的拉曼张量

$$r_{l\alpha\beta} = \left(\frac{m_l}{m_0}\right)^{-1/2} R_{l\alpha\beta} \quad (6.2.24)$$

m_0 是一个原子质量单位. 式(6.2.20)的积分拉曼强度则为

$$I_{l\alpha\beta} = \frac{2\hbar(\omega_{\rm i} - \omega_l)^4}{m_0 c^4 \omega_l}[n(\omega_l)+1](r_{l\alpha\beta})^2 \quad (6.2.25)$$

当处理由许多小晶粒构成的多晶材料时，整个积分强度是对各个小晶粒的方向进行平均得到，其偏振强度 $I_{\parallel}^{\rm p}$，退偏振强度 $I_{\perp}^{\rm p}$，总的散射强度 $I_{\rm T}^{\rm p}$ 和退偏度$\rho_l^{\rm p}$ 具有如下表示[7~10]

$$I_{\parallel}^{\rm p} \approx (\omega_{\rm i} - \omega_l)^4 \frac{1+n(\omega_l)}{30\omega_l}[10G_l^{(0)} + 4G_l^{(2)}] \quad (6.2.26a)$$

$$I_{\perp}^{p} \approx (\omega_{\rm i} - \omega_l)^4 \frac{1+n(\omega_l)}{30\omega_l}[5G_l^{(1)} + 3G_l^{(2)}] \quad (6.2.26b)$$

$$I_{\rm T}^{\rm p} = I_{\parallel}^{\rm p} + I_{\perp}^{\rm p} \quad (6.2.26c)$$

$$\rho_l^{\rm p} = I_{\perp}^{\rm p} / I_{\parallel}^{\rm p} \quad (6.2.26d)$$

式(6.2.26a)和(6.2.26b)中 $G_l^{(0)}$，$G_l^{(1)}$和 $G_l^{(2)}$是通过旋转变换得到的，与拉曼张量分量具有如下的关系:

$$G_l^{(0)} = \frac{1}{3}(r_{lxx} + r_{lyy} + r_{lzz})^2 \quad (6.2.27a)$$

$$G_l^{(1)} = \frac{1}{2}[(r_{lxy} - r_{lyx})^2 + (r_{lxz} - r_{lzx})^2 + (r_{lzy} - r_{lyz})^2] \quad (6.2.27b)$$

$$G_l^{(2)}=\frac{1}{2}[(r_{lxy}+r_{lyx})^2+(r_{lxz}+r_{lzx})^2+(r_{lzy}+r_{lyz})^2]$$

$$+\frac{1}{3}[(r_{lxx}-r_{lyy})^2+(r_{lxx}-r_{lzz})^2+(r_{lyy}-r_{lzz})^2] \tag{6.2.27c}$$

对所有的振动模求和得到多晶粉末如下的偏振散射强度，退偏振散射强度以及总的散射强度

$$I_{\parallel}^{\mathrm{p}}(\omega)\approx\sum_l I_{l\parallel}^{\mathrm{p}}\frac{\Gamma_l}{(\omega-\omega_l)^2+\Gamma_l^2} \tag{6.2.28a}$$

$$I_{\perp}^{\mathrm{p}}(\omega)\approx\sum_l I_{l\perp}^{\mathrm{p}}\frac{\Gamma_l}{(\omega-\omega_l)^2+\Gamma_l^2} \tag{6.2.28b}$$

$$I_{\mathrm{T}}^{\mathrm{p}}(\omega)\approx\sum_l I_{lT}^{\mathrm{p}}\frac{\Gamma_l}{(\omega-\omega_l)^2+\Gamma_l^2} \tag{6.2.28c}$$

式(6.2.28)中Γ_l是第 l 个模的阻尼常数，可以分开计算.

6.2.3 七个晶系的拉曼张量和二级极化率

散射介质的空间对称性质是由对称群决定的. 七个晶系的晶体对称性是由旋转，反映，反演操作构成的 32 个点群，加上平移操作构成的空间群予以描述的. 第 3 章讨论了群对称类型的表示法(马利肯表示法和贝特表示法)，在这一节里将讨论晶体七个晶系所对应的二阶拉曼张量元，由此了解晶体激发的对称性质.

表 6-2-1 给出了不同的群表示(熊夫利表示和国际表示)下 32 个点群七个晶系：三斜，单斜，正交(属双轴晶系)，四方，三角，六角(属单轴晶系)和立方(属各向同性晶系)的二级极化率，以及正则振动模[11].

表 6-2-1 晶体七个晶系的二阶极化率和正则振动模

1. 双轴晶系

(1)三斜系

$$\begin{bmatrix} a & d & f \\ e & b & h \\ g & i & c \end{bmatrix}$$

1	C_1	A	Γ_1
$\bar{1}$	C_i	A_{g}	Γ_1^+

(2)单斜系

$$\begin{bmatrix} a & d & 0 \\ e & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & h \\ g & i & 0 \end{bmatrix}$$

2	C_2	A	Γ_1	B	Γ_2
m	C_{s}	A'	Γ_1	A''	Γ_2
$2/m$	$C_{2\mathrm{h}}$	A_{g}	Γ_1^+	B_{g}	Γ_2^+

(3)正交系

续表

$$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ g & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}$$

222	D_2	A	Γ_1	B_1	Γ_3	B_2	Γ_2	B_3	Γ_4
mmm	D_{2h}	A_g	Γ_1^+	B_{1g}	Γ_3^+	B_{2g}	Γ_2^+	B_{3g}	Γ_4^+
$mm2$	C_{2v}	A_1	Γ_1	A_2	Γ_3	B_1	Γ_2	B_2	Γ_4

2. 单轴晶系

(1)四方系

$$\begin{bmatrix} a & c & 0 \\ -c & a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} d & e & 0 \\ e & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}\underbrace{\begin{bmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & h \\ g & i & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & -h \\ 0 & 0 & f \\ -i & g & 0 \end{bmatrix}}$$

4	C_4 }	A	Γ_1	B	Γ_2	E	$\Gamma_3+\Gamma_4$
$\bar{4}$	S_4 }						
$4/m$	C_{4h}	A_g	Γ_1^+	B_g	Γ_2^+	E_g	$\Gamma_3^+ + \Gamma_4^+$

(1)四方系(续)

$$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}\underbrace{\begin{bmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ g & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & g & 0 \end{bmatrix}}$$

422	D_4 }										
$4mm$	C_{4v} }	A_1	Γ_1	A_2	Γ_2	B_1	Γ_3	B_2	Γ_4	E	Γ_5
$\bar{4}2m$	D_{2d} }										
$4/mmm$	D_{4h}	A_{1g}	Γ_1^+	A_{2g}	Γ_2^+	B_{1g}	Γ_3^+	B_{2g}	Γ_4^+	E_g	Γ_5^+

(2)三角系

$$\begin{bmatrix} a & c & 0 \\ -c & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}\underbrace{\begin{bmatrix} d & e & f \\ e & -d & h \\ g & i & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} e & -d & -h \\ -d & -e & f \\ -i & g & 0 \end{bmatrix}}$$

3	C_3	A	Γ_1	E	$\Gamma_2+\Gamma_3$
$\bar{3}$	C_{3i}	A_g	Γ_1^+	E_g	$\Gamma_2^+ + \Gamma_3^+$

(2)三角系(续)

$$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}\underbrace{\begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & e \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} d & 0 & -e \\ 0 & -d & 0 \\ -f & 0 & 0 \end{bmatrix}}$$

32	D_3 }	A_1	Γ_1	A_2	Γ_2	E	Γ_3
$3m$	C_{3v} }						
$\bar{3}m$	D_{3d}	A_{1g}	Γ_1^+	A_{2g}	Γ_2^+	E_g	Γ_3^+

续表

(3)六角系

$$\begin{bmatrix} a & c & 0 \\ -c & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & f \\ e & g & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & -f \\ 0 & 0 & d \\ -g & e & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} i & h & 0 \\ h & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} h & -i & 0 \\ -i & -h & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

6	C_6	A	Γ_1	E_1	$\Gamma_5+\Gamma_6$	E_2	$\Gamma_2+\Gamma_3$
$\bar{6}$	C_{3h}	A'	Γ_1	E'	$\Gamma_5+\Gamma_6$	E'	$\Gamma_2+\Gamma_3$
$6/m$	C_{6h}	A_g	Γ_1^+	E_{1g}	$\Gamma_5^++\Gamma_6^+$	E_{2g}	$\Gamma_2^++\Gamma_3^+$

(3)六角系(续)

$$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & -d \\ 0 & 0 & 0 \\ -e & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & f & 0 \\ f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} f & 0 & 0 \\ 0 & -f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

622	D_6 }	A_1	Γ_1	A_2	Γ_2	E_1	Γ_5	E_2	Γ_6
$6mm$	C_{6v} }								
$\bar{6}m2$	D_{3h}	A_1'	Γ_1	A_2'	Γ_2	E''	Γ_5	E'	Γ_6
$6/mmm$	D_{6h}	A_{1g}	Γ_1^+	A_{2g}	Γ_2^+	E_{1g}	Γ_5^+	E_{2g}	Γ_6^+

3. 各向同性晶系

立方系

$$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}\begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -3^{1/2}b & 0 & 0 \\ 0 & 3^{1/2}b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

23	T	A	Γ_1	E	$\Gamma_2+\Gamma_3$	T	Γ_4
$m3$	T_h	A_g	Γ_1^+	E_g	$\Gamma_2^++\Gamma_3^+$	T_g	Γ_4^+

立方系(续)

$$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}\begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -\sqrt{3}b & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & -c & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

432	O }	A_1	Γ_1	E	Γ_3	T_1	Γ_4	T_2	Γ_5
$\bar{4}3m$	T_d }								
$m3m$	O_h	A_{1g}	Γ_1^+	E_g	Γ_3^+	T_{1g}	Γ_4^+	T_{2g}	Γ_5^+

根据待测样品的所属点群，对照表 6-2-1 可获得相应点群下的拉曼正则振动模. 下一节将介绍根据表 6-2-1 查找的结果和实验测量得到的正则振动进行对照.

6.2.4 如何运用拉曼张量确定晶体正则振动模

为了简捷地描述光散射的散射几何组态，国际上采用如下的珀托表示[12]，将入射光行进方向，入射光偏振方向，散射光偏振和散射光行进方向四者之间的关系方便地表示为

$$x(zz)y \tag{6.2.29}$$

式(6.2.19)中括弧外左边的 x 表示入射光沿 x 轴方向行进，括弧内左边的 z 表示入射光沿 z 轴偏振，括弧内右边的 z 表示散射光沿 z 轴偏振，括弧外右边的 y 表示散射光沿 y 轴方向行进. 图 6-2-2 给出了 $x(zz)y$ 的散射几何组态，其中 $\boldsymbol{e}_z^{\mathrm{i}}$ 和 $\boldsymbol{e}_z^{\mathrm{s}}$ 分别表示入射场沿 z 轴方向和散射场沿 z 轴方向的单位偏振矢量. 另外在坐标 x，y，z 的字母上面加一横，变成 $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ 时，表示入射光或者散射光分别沿 $-x$，$-y$，$-z$ 方向行进. 比如 $\bar{x}(zz)y$ 表示入射光沿 $-x$ 方向行进，在 z 方向偏振，散射光在 z 方向偏振，沿 y 方向行进.

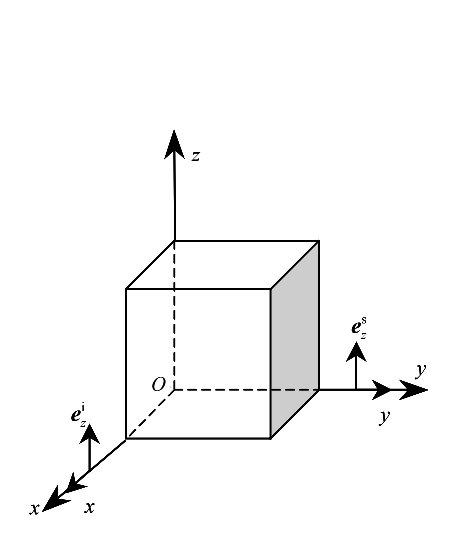


图 6-2-2　$x(zz)y$ 的散射几何组态.

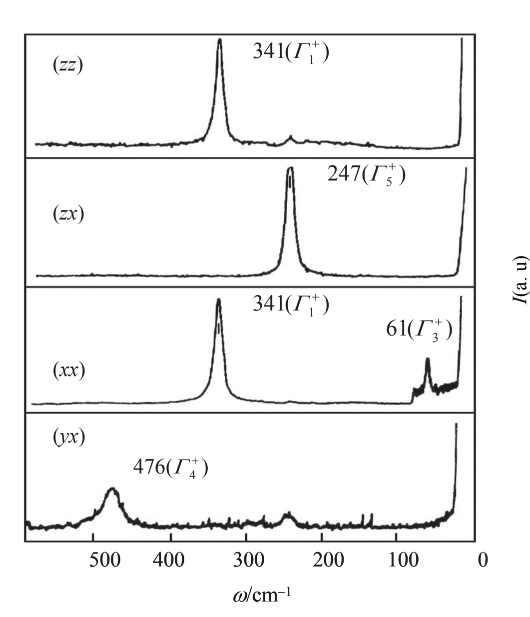


图 6-2-3　MnF_2 在不同偏振下的拉曼光谱[13].

我们以 $x(zz)y$ 的散射几何组态为例讨论如何运用二阶极化率表研究被测材料的拉曼振动谱. MnF_2 具有金红石结构，点群为 $D_{4\mathrm{h}}$(空间群为 $P42/mmm$， $D_{4\mathrm{h}}^{14}$). 查二阶极化率表 6-2-1, 该材料具有 4 个拉曼活性模 $1A_{1\mathrm{g}}\,(\alpha_{xx},\alpha_{yy},\alpha_{zz}\neq 0)\rightarrow \Gamma_1^+$　$1B_{1\mathrm{g}}\,(\alpha_{yy},\ \alpha_{xx}\neq 0)\rightarrow \Gamma_3^+$，$1B_{2\mathrm{g}}\,(\alpha_{xy},\ \alpha_{yx}\neq 0)\rightarrow \Gamma_4^+$ 和 $1E_{\mathrm{g}}\,(\alpha_{yz},\ \alpha_{xz},\ \alpha_{zy},\ \alpha_{zx}\neq 0)\rightarrow \Gamma_5^+$. 图 6-2-3 给出了测量得到的不同的极化率张量元的拉曼谱. 对于(zz)偏振组态，测量得到 341 cm^{-1} 的 $A_{1\mathrm{g}}\,(\Gamma_1^+)$ 模，对于(zx)偏振组态，得到 247 cm^{-1} $E_{\mathrm{g}}\,(\Gamma_5^+)$模，对于(xx)偏振组态, 得到 341 cm^{-1} 的 $A_{1\mathrm{g}}\,(\Gamma_1^+)$ 模和 61 cm^{-1} $B_{1\mathrm{g}}(\Gamma_3^+)$ 模, 对于(yx)偏振组态，得到 476 cm^{-1} $B_{2\mathrm{g}}\,(\Gamma_4^+)$模. 由群论所给出的 MnF_2 点群 $D_{4\mathrm{h}}$，根据二阶极化率表计算的振动模与实验测量的结果完全吻合.

6.3　一级和二级拉曼散射

6.3.1　一级拉曼散射图形规则

具有反对称结构的晶体，一级拉曼散射是禁止的，称为拉曼不活性，例如具有氯化钠结构的硫化钆的光学声子的一级拉曼散射是禁止的. 然而当缺陷引进晶体后，缺陷使一级拉曼散射的动量守恒定则发生弛豫，一级拉曼散射是容许的. 本节我们首先讨论晶体的一级拉曼散射，然后讨论二级拉曼散射.

采用费曼图形规则分析一级拉曼散射过程，它可以分为三类：第一类如图 6-3-1 所示，涉及三个虚电子跃迁，同时伴随了光子和声子的跃迁. 图中 H_{er} 表示电子-辐射场相互作用哈密顿量，H_{el} 表示电子-晶格相互作用哈密顿量，H_{rl} 表示辐射场-晶格相互作用哈密顿量. 点虚线表示光子，短虚线表示声子，“•”表示相互作用顶点，朝右的虚线箭头表示电子过程，朝左的虚线箭头表示空穴过程. 频率为ω_i 的入射光子，通过电子和辐射场的互作用引起虚电子跃迁过程. 借助于电子和晶格的互作用发射一个频率为ω的声子，再通过一个虚电子跃迁过程，借助于电子和辐射场的相互作用发射一个频率为ω_s的光子，伴随了一个电子-空穴对的虚跃迁. 整个散射过程涉及了三个步骤：第一步吸收一个频率为ω_i的入射光子，第二步产生一个频率为ω 的声子，第三步发射一个频率为ω_s的光子.

一般情形下，散射晶体处于电子基态. 在散射过程的开始阶段，所有的价带均填满了电子，所有的导带均是空的. 当散射过程结束时，系统又回到基态. 虚中间态涉及电子-空穴对的激发. 通过改变跃迁顶角的相对次序，这三个虚电子跃迁过程能以任何的时间顺序出现.

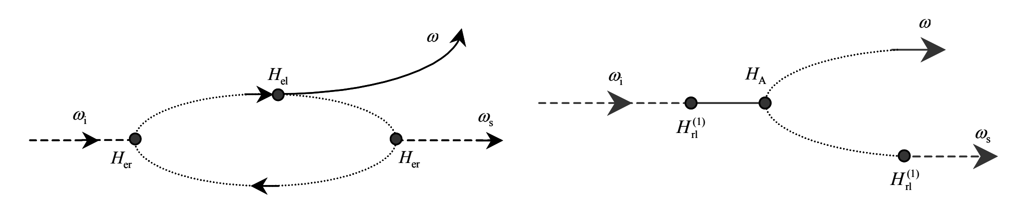


图 6-3-1　单声子产生的三个虚电子跃迁[14].　　图 6-3-2　第二类一级拉曼散射过程[14].

图 6-3-2 描述了第二类一级拉曼散射过程. 其中 $H_{rl}^{(1)}$ 是辐射场-晶格互作用一级矩，H_A 是三声子非谐相互作用哈密顿量. 这类一级拉曼散射不涉及虚电子的跃迁，整个光散射过程是频率为ω_i 的入射光和晶格通过辐射场-晶格互作用的一级矩的作用，接着通过三声子非谐互作用，产生一个频率为ω 的声子，同时发射一个频率为ω_s 的光子.

第三类一级拉曼散射过程示于图 6-3-3. 其中 $H_{rl}^{(1)}$ 是辐射场-晶格相互作用一

级矩，$H_{\text{rl}}^{(2)}$是辐射场-晶格相互作用二级矩. 其散射过程如下：频率为ω_{i}的入射光子通过辐射-晶格的二级矩的作用，产生一个频率为ω的声子，然后通过辐射-晶格相互作用的一级矩的作用，发射一个频率为ω_{s}的光子. 整个跃迁过程没有虚电子参与.

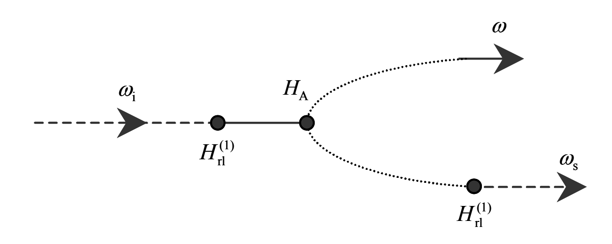


图 6-3-3　第三类一级拉曼散射过程[9].

值得指出，这三类一级散射过程从散射强度考虑，第一类散射是主要的. 普遍认为辐射场-晶格相互作用是通过晶体中电子的媒介传递进行的. 上面讨论了单声子产生情形下三类一级拉曼散射过程的图型处理，同样也可以通过图型法则处理单声子湮没情形下的三类散射过程，因而导致六种相关的一级拉曼散射.

6.3.2　二级拉曼散射线型谱和连续谱

式(6.2.5)和(6.2.18)中右边第三项$\dfrac{\partial^2\chi}{\partial Q_1\partial Q_2}Q_1Q_2$和$\dfrac{\partial^2\vec{\boldsymbol{\chi}}}{\partial \boldsymbol{u}_1\partial \boldsymbol{u}_2}\boldsymbol{u}_1\boldsymbol{u}_2$是与极化率二级导数相关的正则坐标系和晶体坐标系的二级光散射，即与双声子有关的散射过程. 散射过程中可以同时产生两个声子，给出散射光的斯托克斯分量；可以产生一个声子和湮没一个声子给出斯托克斯和反斯托克斯分量；也可以同时湮没两个声子给出反斯托克斯分量.

二级拉曼散射中存在两类散射谱型：一类是线型谱，另一类是连续谱.

1. 线型谱

二级拉曼散射的线型谱有关的散射过程示于图 6-3-4. 入射频率为ω_{i}的光子通过电子-辐射场的相互作用有关的虚电子跃迁，借助电子-晶格的相互作用发射一个频率为 ω_1 的声子，再通过电子-辐射场的相互作用形成具有一定能量的光子中间态 I. 进一步通过电子-辐射场相互作用，借助虚电子跃迁有关的电子-晶格相互作用，发射一个频率为ω_2 的声子以及频率为ω_{s} 的光子，伴随一个电子-空穴对的虚跃迁. 整个散射过程不要求中间态能量守恒，只要求动量守恒. 为保持波矢守恒，中间态的波矢和初态波矢一样，且第一个声子ω_1的波矢应比较小，致使总的拉曼谱具有线型谱的特征. 实际测量中发现，在拉曼谱图上线型谱呈现明锐的散

射峰. 比较图 6-3-4 和图 6-3-1，可以清楚地发现图 6-3-4 相当于将两个图 6-3-1 串接起来的结果. 这说明二级拉曼散射的线型谱和两个相继一级拉曼散射过程紧密相关. 这种过程发生在晶体内，所以散射效率是和晶体的尺寸有关，散射效率则随着晶体尺寸的加大而增加.

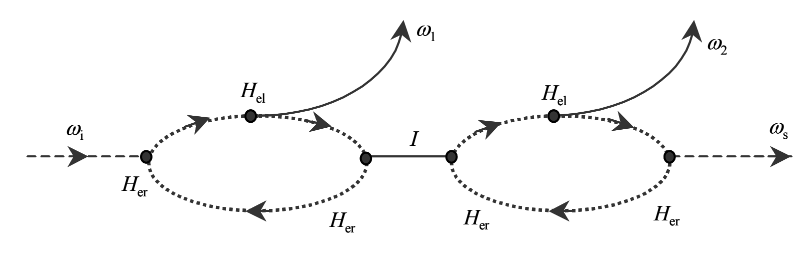


图 6-3-4　二级拉曼线型谱散射过程[14].

2. 连续谱

入射光子通过电子-辐射场的相互作用，电子-晶格的相互作用散射一个光子，同时发射一对声子，结果形成如图 6-3-5 所示的两个声子产生的二级拉曼散射的连续谱.这一散射过程可以是两个声子同时产生或者两个声子同时湮没.双声子散射过程中，两个声子的波矢之和应平衡散射光子波矢相对于入射光子波矢的变化，具有如下的守恒关系:

$$\boldsymbol{q}_1 + \boldsymbol{q}_2 = \boldsymbol{q}_i - \boldsymbol{q}_s \tag{6.3.1}$$

满足这一条件，声子波矢可以遍及整个布里渊区.正如前述，光子波矢与布里渊区尺寸相比小三个数量级，数值上的贡献可以忽略不计.因而波矢守恒条件要求两个声子的波矢大小相等，方向相反.散射光子的连续频谱正比于具有权重分布的晶格态密度，这一权重归于散射过程中相互作用的频率(能量)依赖关系和波矢依赖关系.二级散射连续谱是经历一次散射过程得到的，其散射效率与晶体的尺寸没有关系，显然和一级拉曼散射不同.

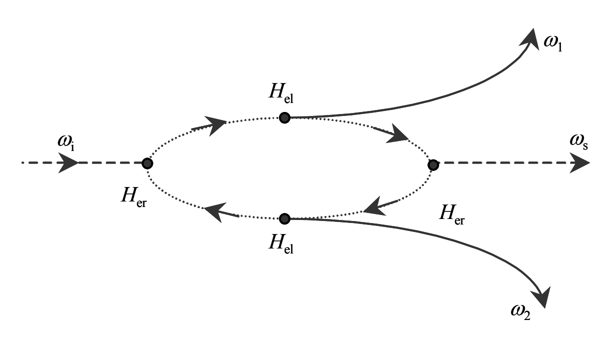


图 6-3-5　二级拉曼连续谱散射过程[14].

6.3.3 二级拉曼谱的色散关系和态密度

二级拉曼散射的线型谱要求散射过程中两个声子能够独立地完成一级散射，它们的频移是一级散射过程时出现的频移之和或频移之差.二级连续谱的波矢守恒条件要求两个声子的波矢大小相等，方向相反.下面讨论其色散关系.

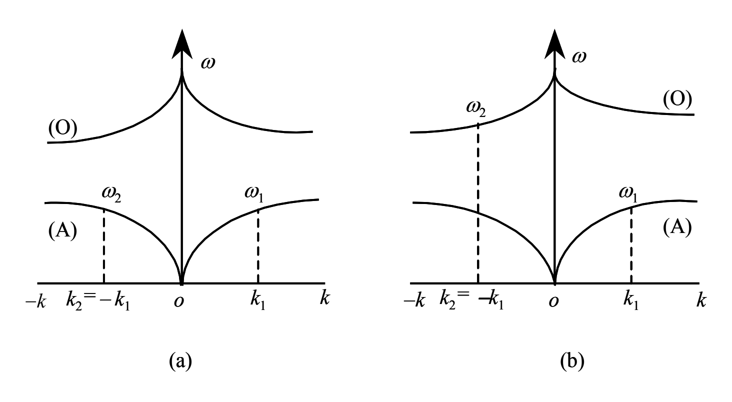


图 6-3-6 二级拉曼散射的色散关系.

图 6-3-6 示出了一维情形下双声子散射的色散关系. 其中图 6-3-6(a)表示一个角频率为ω_1波矢为 k_1 的声学声子(A)和一个角频率为ω_2 波矢为 k_2 (= − k_1)的声学声子(A)引起的和频

$$\omega = (\omega_1)|_{\text{A}} + (\omega_1)|_{\text{A}} = 2\omega_1|_{\text{A}} \tag{6.3.2}$$

式(6.3.2)说明双声学声子可以引起拉曼散射.

图 6-3-6(b)表示一个角频率为ω_1波矢为k_1的声学声子(A)和一个频率为ω_2波矢为 k_2 (=−k_1)的光学声子(O)引起的和频

$$\omega = (\omega_1)|_{\text{A}} + (\omega_2)|_{\text{O}} \tag{6.3.3}$$

实验上观察到，双声子的态密度与斯托克斯和反斯托克斯散射微分散射截面的比值有关

$$D \propto \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\text{s}} \Big/ \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\text{as}} \propto \frac{(n_1+1)(n_2+1)}{n_1 n_2} \tag{6.3.4}$$

其中下标 s 和 as 分别表示斯托克斯和反斯托克斯散射，n_1 和 n_2 分别对应于ω_1 和 ω_2 有关的玻色-爱因斯坦分布因子. 由式(6.3.4)不难区分$\{n+1\}$和$\{(n_1+1)(n_2+1)\}$分别相关于一级和二级斯托克斯散射过程；$\{n\}$和$\{n_1 n_2\}$分别相关于一级和二级反斯托克斯散射过程. 实验上波矢$|\boldsymbol{k}|$约为 10^5 cm^{-1} 的声学声子引起的布里渊频移为

1 cm^{-1} 数量级，但是双声学声子的拉曼谱则延伸到几百 cm^{-1}，说明双声子拉曼散射效应主要是由波矢靠近布里渊区边界部分声子的贡献.

6.3.4　如何区分一级和二级拉曼谱

实验上发现，一级拉曼散射谱一般比较明锐，强度较高，二级拉曼谱的谱形比较宽而平坦. 然而在某些材料中，双声子谱的强度高于单声子谱的强度. 例如二氧化钛(金红石)材料散射配置为 $y(xx)z$ 的极化拉曼谱给出两个拉曼峰，一个在 143 cm^{-1}，另一个在 235 cm^{-1}. 前者为单声子峰，后者为双声子峰. 235 cm^{-1} 峰强度比单声子的 143 cm^{-1} 峰强，线宽比其宽. 在钛酸钡，硝酸钾等材料中也出现类似的情况. 因而人们难以单从峰形和强度区分它们来自于单声子过程还是双声子过程. 下面介绍如何区分一级和二级拉曼散射谱.

1. 谱峰积分强度的温度效应

根据 6-3-3 节的讨论以及式(6.3.4)的关系,斯托克斯散射产生的单声子谱积分强度随温度呈$(n+1)$关系下降，相应的双声子谱积分强度则随温度呈$(n+1)^2$关系下降. 双声子拉曼峰的积分强度随温度的下降比单声子的下降快得多. 具有氯化钠结构的 GdS 温度有关的拉曼谱显示，拉曼谱峰的强度在 300K 和低温 10K 的变化为

$$
\begin{aligned}
I|_{\mathrm{A}}\,(300\mathrm{K}) &\approx 3\times I|_{\mathrm{A}}\,(10\mathrm{K}) \\
I|_{2\mathrm{A}}\,(300\mathrm{K}) &\approx 9\times I|_{2\mathrm{A}}\,(10\mathrm{K}) \\
I|_{\mathrm{O}}\,(300\mathrm{K}) &\approx I|_{\mathrm{O}}\,(10\mathrm{K})
\end{aligned}
\tag{6.3.5}
$$

这里下标 A 代表声学声子，O 代表光学声子，2A 代表双声学声子. 当温度从 300 K 降低到 10K，光学声子的强度没有发生变化，声学声子的强度增加 3 倍，双声学声子的强度增加 9 倍，表现出随温度下降呈玻色-爱因斯坦分布因子平方倒数减小的关系.

2. 群论方法

双声子过程的对称性是相关两个单声子对称性的直乘.两个对称性的乘积常常包含许多对称一级表示，二级拉曼谱出现在一级谱上的非谐叠加.通过群的直积表示相关的不同选择定则可以鉴别单声子过程的一级拉曼散射，还是双声子过程的二级拉曼散射.

6.4　自发拉曼散射

典型的自发拉曼散射也称为线性拉曼散射，是由一个连续波输出的激光器，例如由一个中小功率的氩离子激光器作为激发光源的系统构成的(图 6-4-1). 激光器输出的激光通过干涉滤波器(由一片小型的光栅和若干反射镜构成)，滤去气体激光器输出谱中的等离子线. 干涉滤波器的带宽一般为 10~30 Å. 检查激光中是否出现等离子线的方法是: 移去干涉滤波器，让激光器的输出功率与插入干涉滤波器时的输出值相同，如果拟获的那些谱线的强度更强，则它们即是等离子线. 从另一角度考虑，出现的等离子线可被用来进行频率定标. 从干涉滤波器出来的激光束通过平面镜 M 反射到极化旋转器 1(即起偏器)，它可以改变入射光的偏振方向，从垂直偏振变到水平偏振，反之亦然. 具有所需偏振方向的激光通过聚焦透镜会聚到样品上. 一般的聚焦透镜是球形的，因而它的聚焦属于点聚焦. 这样的聚焦的光强密度高，适用于小样品的测量，但是会出现样品加热效应，容易烧坏样品. 另一类聚焦透镜是柱面镜，属于线聚焦，适用于大的样品或者吸热较厉害的样品的测量. 样品受激光照射的散射光由收集透镜送入双单色仪. 收集透镜一般采用涂以介质膜的组合透镜，尽可能减小球差和色差. 由于散射光也具有偏振性，因而通过极化旋转器 2 (即检偏器)，可以改变散射光的偏振方向. 如果我们不需要研究偏振效应，可以用一个扰偏器(scrambler)抑制散射光强度的偏振效应. 最简单的扰偏器是一个放置在双单色仪前面的石英尖劈，通过石英的不同厚度，使得光程差得到调节补偿，消除了散射光的偏振效应. 收集的散射光进入由两块光栅串接组成的双单色仪. 它具有两个基本功能，一是对光谱进行色散，二是抑制杂散光. 每块光栅具有 10^7 的杂散光抑制能力. 双单色仪总的杂散光抑制能力达到 10^{14}. 散射光由双单色仪进入第三单色仪. 第三单色仪则进一步抑制激光激发线附近的背景(其中主要是强烈的瑞利弹性散射光). 进入光电倍增管的散射光通过光电倍增管的光电变换，光信号变成电信号. 由于信号相当微弱，它经放大器放大(一般放大增益 $10\sim10^2$)，再经鉴频器处理，提高了信号幅度、线性度和信噪比. 鉴频器的基本原理是设置了高低两个脉冲电平，凡是处于这两个电平之间的脉冲，鉴频器让其通过，高于高电平和低于低电平的脉冲被挡住不让通过. 从而保证了信号的线性度. 这里涉及的低电平和高电平脉冲是由光电倍增管引起的: 光电倍增管的打拿极链发射的电子不通过整个打拿极链，因而它的噪声脉冲比信号脉冲小; 然而光电倍增管中的残余气体分子的电离引起的脉冲又比信号脉冲大. 通过鉴频器的脉冲经 A-D 模数转换器变成直流输出，直接进入 x-y 记录仪打印图谱，或者由计算机处理后由打印机打印. 光谱仪中计算机的功能主要用于控制双单色仪和第三单色仪的扫描，控制光电倍增管的负高压(约 1500 伏)，处理 A-D 转换器输出的直

流信号，存储数据以及通过适当的软件对拉曼谱图进行加工处理，例如曲线平滑，背景扣除，计算谱线上的积分面积等.

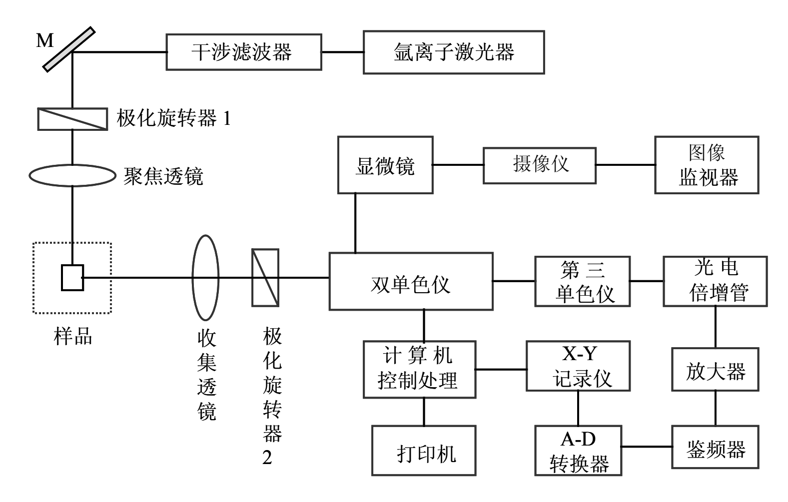


图 6-4-1　拉曼光谱仪测量系统方框图.

6.5　傅里叶变换拉曼散射

前述的拉曼散射系统是色散型的，将核心的色散光栅由干涉仪替代，并融入傅里叶变换算法软件，则成了傅里叶变换拉曼光谱仪.在拉曼光谱测量中往往由样品本身或者杂质引起的荧光干扰是一个严重的问题. 为此采用了时间分辨技术，非线性光学方法，紫外拉曼技术，共振拉曼技术以及表面增强拉曼技术予以克服[15~17]. 这里介绍一种采用近红外激光作为激发光源的傅里叶变换拉曼光谱(FT-拉曼)技术.它具有强的荧光抑制能力，在高分子聚合物，有机分子，生物大分子，蛋白质，DNA，药物，毒品，炸药等许多材料的结构测定，品质鉴定，反应监测等方面显示优越性. 尤其能在非常规条件下完成检测，例如监控可控温度下的实时聚合反应，借助光纤对核废料予以远距离鉴定等.

6.5.1　傅里叶变换基本原理

对于任意一个连续函数$f(x)$，我们有

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-x_0)\mathrm{d}x = f(x_0) \tag{6.5.1}$$

其中$\delta(x)$函数可以表示为

$$\delta(x)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}xy}\mathrm{d}y \tag{6.5.2}$$

引入模型变量 s 的普适表示

$$F(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}F(s)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}st}\mathrm{d}s \tag{6.5.3}$$

式(6.5.3)两边乘以 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$，则有

$$F(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}F(s)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(s-\omega)t}\mathrm{d}s=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}F(\omega+r)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}rt}\mathrm{d}r \tag{6.5.4}$$

上式中 $r=s-\omega$，积分得到

$$\int_{-\infty}^{\infty}F(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t=\int_{-\infty}^{\infty}F(\omega+r)\left\{\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{\mathrm{i}rt}\mathrm{d}t\right\}\mathrm{d}r=\int_{-\infty}^{\infty}F(\omega+r)\delta(r)\mathrm{d}r=F(\omega) \tag{6.5.5}$$

式(6.5.5)就是傅里叶变换，将 $F(t)$从时间相关域变换到频率相关域 $F(\omega)$.

6.5.2　干涉仪及其工作原理

傅里叶变换拉曼光谱仪的核心装置来自干涉仪. 图 6-5-1 给出了迈克耳孙干涉仪的基本原理. 一束入射光经分束器分成强度相等的两束光，其中一束光透过分束器到达固定镜，由该镜反射到分束器，再由分束器反射朝检测器接收方向传送. 入射光经分束器反射形成另外一束光朝移动镜行进，经移动镜反射后透过分束器，与来自固定镜返回的光束汇合，形成复合出射光，通向检测器. 从移动镜来的一束光是作延迟用的. 改变移动镜的距离，保持延迟等于 0 或者等于入射光波长的整数倍，则出现相长干涉，如果延迟和入射光波长有 $m\lambda_i/2$ (其中 m 是正整数)关系，则出现相消干涉. 当一束理想的单色光通过干涉仪，如图 6-5-2(a)所示，光学延迟发生变化，检测到了余弦波. 当两个波长不同的单色波通过干涉仪，如图 6-5-2(b)所示，在单独进行分析下得到的是两个信号的和. 当入射源是多色光，拍频过程变得越来越长. 我们看到如图 6-5-2(c)所示的单一特征脉冲串. 迹线称作干涉图. 最大强度点称作中心脉冲串，只有在光程差等于 0 时才会出现. 多色入射源的情况下，干涉图是所有余弦波的总和被乘以强度因子. 单色入射波通过干涉仪，因改变光学延迟产生的信号强度为

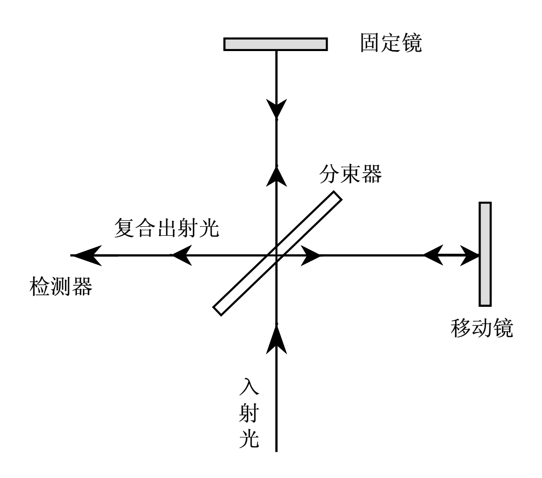


图 6-5-1　FT 拉曼干涉仪原理图.

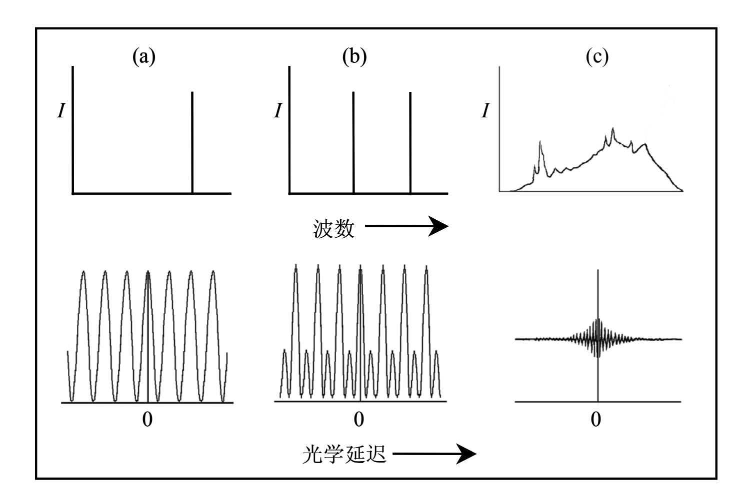


图 6-5-2　干涉图：(a)单色源，(b)双色源 (c)多色源.

$$I(x)=I_{\lambda_i}\cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda_i}\right) \tag{6.5.6}$$

这里 x 是光延迟. 多色入射源的干涉图的强度为

$$I(x)\propto\sum_{\lambda_i=0}^{\infty}I_{\lambda_i}\cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda_i}\right) \tag{6.5.7}$$

显然干涉图是光强度和光延迟的函数. 由于干涉仪中的可动镜是以常速移动，干涉图可以表示成强度-时间函数关系.干涉图能够分解成各个余弦波，用强度-频率(时间倒数)项表示. 频率的分析过程称作傅里叶变换(以发明者 Joseph Fourier 的名字命名). 它将时间域的干涉图通过数学过程转变为频率域的光谱图. 实际上图 6-5-2 的干涉图和棒状谱是彼此傅里叶变换的结果. 傅里叶变换是通过计算机代数完成的. 一般情形下处理 p 个数据点需要进行 p^2 个数的计算. 发展一种代数计算后，需要计算的数目变成 $p\text{lb}\, p$，大大减少计算工作量. 称这样的变换为快速傅里叶变换[18].

6.5.3　单通傅里叶变换拉曼光谱仪

1985 年傅里叶变换(FT)拉曼光谱仪开始出现. 该光谱仪的核心部件是干涉仪. 代表性的傅里叶变换拉曼光谱仪如图 6-5-3 所示. Nd:YAG 激光器发出波长为 1064 nm 的红外光通过透镜 L1 聚焦在样品 S 上，散射光由抛物面收集镜收集送至分束器 BS. 到达分束器的散射光分成两路，一路光束透过分束器到达可动镜 M3，另一路光束从分束器反射到固定镜 M4，这两束光汇合于反射镜 M5，然后通过介质滤波器 DF1，DF2 最后到达光电检测器 PD 转换成电信号. 初期光电检测器采用的是液氮冷却的锗检测器，由于它的极限波数灵敏度在 3000 cm^{-1}，超过这一波数的谱因灵敏度急剧下降不能记录下来. InGaAs 材料制备的检测器扩展了波数测量的极限，然而噪声有所增加. 值得指出，与第 5 章布里渊光谱仪相类似，测量系统中也采用了空间滤波器(由两块透镜之间夹一个孔径很小的光阑构成的). 这是因为激光并不是理想的单色光，其中混有来自腔体的自发辐射线，这些自发辐射线可以被样品反射或形成瑞利散射. 拉曼光谱仪的高灵敏度使得这些弱的自发辐射线会以奇异谱带出现在拉曼谱上. 它们在整个空间发散，强度随激光的发射距离下降，因此容易通过空间滤波器滤去. 值得指出，由抛物聚焦镜 M6，M7 和光

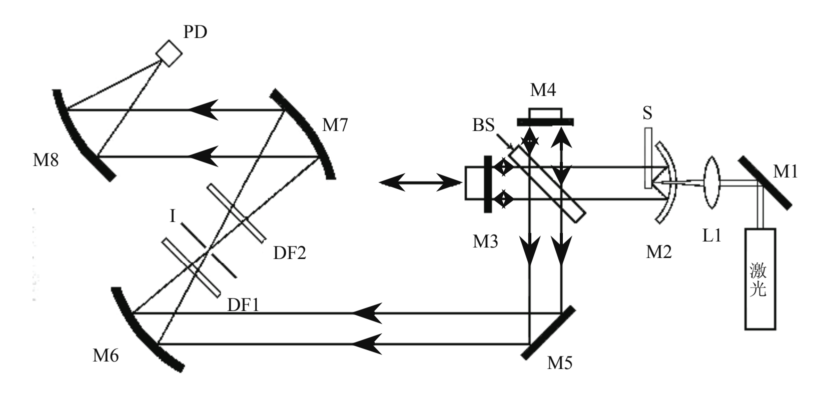


图 6-5-3　傅里叶变换(FT)拉曼光谱仪[19].

阑 I 构成的空间滤波器中光阑孔径大小的选定既要保证干涉仪的分辨率要求又要让足够的散射光进入检测器. 介质滤波器 DF1，DF2(严格地说应该称作介质传输滤波器)的作用是抑制杂散光和激光跃迁产生的弹性散射光，尽可能测到激光激发线附近的拉曼信号. 为了增强这一功能，FT 拉曼光谱仪中用到 3~4 个介质滤波器.

6.5.4　多通道傅里叶变换拉曼光谱仪

运用 CCD 多通道光电检测器代替单通的锗、铟砷化钾等检测器形成了多通道傅里叶变换拉曼光谱仪(MCFT)系统. 图 6-5-4 给出了多通道傅里叶拉曼光谱仪的光路图. 干涉仪是由分束器 BS 和反射镜 M1 和 M2 构成的. 它们均处于固定的位置. 采用氩离子泵浦宝石激光器，波长 784 nm 的激光束通过光阀 SH (用来控制曝光时间)，到达带通干涉滤波器 BP(抑制等离子激发线)，透镜 L1 将其会聚到小型棱镜 P，通过棱镜 P 的反射，光束由焦距为 78 mm 透镜 L2 聚焦到样品 S. 这里棱镜前的透镜 L1 是为了改变激光束在样品上聚焦斑点的大小. 透镜 L2 也起到散射光的准直作用. 散射光中 784 nm 和更短波长部分由两级滤波装置滤去. 这两级滤波器是由 784 nm 干涉宽通滤波器 F1(直径 1 英寸)，平直透镜 L3 (Nikon 50 mm，*f*/1.4)，光阑 I，平直透镜 L4 (Nikon 50 mm，*f*/1.4)，和另外一个宽通滤波器 F2 组成的. 经滤波后准直的散射光由平直柱面透镜 L5 会聚到干涉仪. 调节透镜 L5 位置使得反射镜 M1 和 M2 的虚像落在两个镜子之前(焦距 240 mm)，干涉图以水平条纹形式会聚到 CCD 上，从而提高了光谱仪的灵敏度. 干涉图通过傅里叶变换由透镜 L6 传送到 CCD 检测器(CCD 芯片的尺寸 2000 像元×800 像元，每个像元的尺寸为 15 μm×15 μm)，CCD 温度维持在−130 °C，垂直方向的像元达到 2000). 得到的干涉图送到计算机进行处理分析.

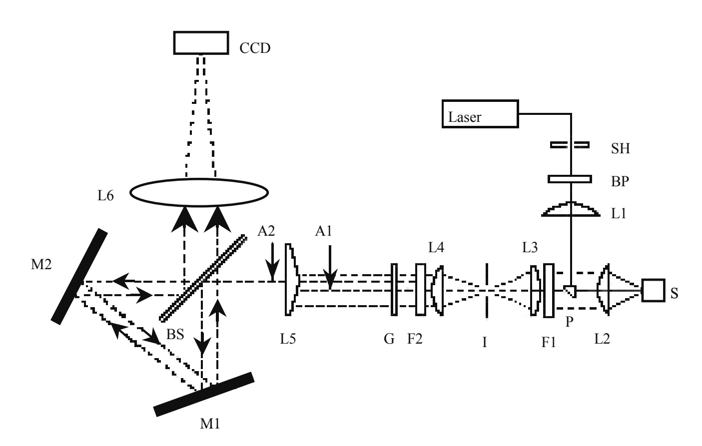


图 6-5-4　多通傅里叶变换拉曼光谱仪光路图: SH 光阀，BP 带通干涉滤波器，S 样品，L1-L6 透镜，P 小棱镜，F1-F2 干涉长通滤波器，I 光阑，G 透射光栅，A1 固定镜光轴，A2 可动镜光轴，BS 分束器，M1-M2 反射镜[20].

整个光谱仪的收集效率大约为 $f/5.2$. 图 6-5-4 已标出固定镜 L3，L4 和透射光栅 G 的光轴为 A1，而可动镜与它们不共轴. 这是为了使柱面镜移动偏离轴向，中心激发移到 CCD 的一边. 采用数据反射算法和相校正技术提高分辨率，然而不降低灵敏度. 光学外差是通过置于柱面镜 L5 (FL 240 mm, $f/5.6$)的焦平面上的透射光栅完成的. 光谱仪调节的关键是要将透射光栅线平行于 CCD 的垂直轴，光栅的位置沿光轴方向调节，以获得 CCD 上单线最大调节深度.

傅里叶变换拉曼光谱广泛用于化学、生物、医学等方面的研究[21]，例如共聚物结构分析[22]，蛋白质二级结构测定[23]，金属硫蛋白(MT)在不同 pH 值溶液中二级结构和侧链构象折叠动力学过程[24]，常用植物原生药材 FT 拉曼谱图测定和药材分类[25]等.

6.6　共振拉曼散射和紫外共振拉曼散射

6.6.1　共振拉曼散射原理

如果入射光的频率调谐到介质的电子吸收频率，这时产生了共振，使得拉曼散射截面大大增加，产生共振拉曼效应. 如图 6-6-1 所示，共振拉曼散射可以分为三种情形考虑[26]: 第一种是最简单的共振拉曼散射[见(a)]. 其散射过程如下: 入射光子与介质通过电子和辐射场 H_{ei} 的相互作用，介质从初态变为终态并散射一个光子.第二种情形是广义的共振拉曼散射[见(b)]，入射光照射在介质上，通过电子-声子的相互作用，介质从初态变成终态，同时散射一个光子.第三种情形是广义的双共振拉曼散射[见(c)]，入射光与介质先通过电子-声子的互作用将介质从初态 $|0\rangle$ 进入中间态 $|m\rangle$，然后继续借助于电子-声子的相互作用，将介质从中间态变到终态，同时发射一个散射光子.这三种情形的能量守恒关系是相同的，然而光子和介质的相互作用过程则不一样.根据上述能量守恒关系则有

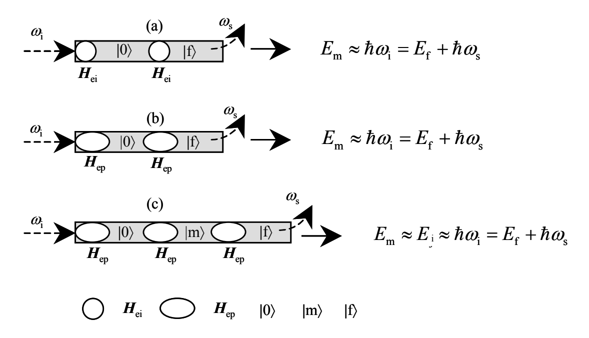


图 6-6-1　共振拉曼散射的图解: (a)最简单的共振拉曼散射，(b)广义的共振拉曼散射，(c)广义的双共振拉曼散射. 图中虚线: 入射光子和散射光子，圆圈: 电子和辐射场的相互作用，椭圆: 电子-声子相互作用，$|0\rangle$，$|m\rangle$，$|f\rangle$分别代表基态，中间态和终态.

$$\hbar\omega_{\rm i} = E_{\rm m} + \hbar\omega_{\rm s} \tag{6.6.1}$$

具有波矢 $k_{\rm i}$ 和频率$\omega_{\rm i}$入射光子，进入频率$\omega_{\rm s}$至$\omega_{\rm s}+{\rm d}\omega_{\rm s}$，波矢 $k_{\rm s}$ 与 $k_{\rm i}$ 呈一个小的立体角 dΩ(具有θ方向)范围的微分散射截面有[27]

$$\mathrm{d}\sigma(k_{\rm i}\omega_{\rm i};\omega_{\rm s}\theta) = \frac{2\pi}{\hbar c}\sum_{k_{\rm s}}\sum_{\rm f}|K_{\rm sf,i0}|^2\delta(\hbar\omega_{\rm s} + E_{\rm f} - \hbar\omega_{\rm i}) \tag{6.6.2}$$

其中对 $k_{\rm s}$ 的求和是在一个小的波矢空间进行的. K 是与介质初态、终态有关的辐射场-介质相互作用哈密顿量有关的高阶矩阵元. 式(6.6.2)可以简化为

$$\mathrm{d}\sigma(k_{\rm i}\omega_{\rm i};\omega_{\rm s}\theta) = \frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi^2\hbar^4c^4}\sum_{\rm f}|K_{\rm sf,i0}|^2(\hbar\omega_{\rm i} - E_{\rm f})^2 \tag{6.6.3}$$

这里求和限于下列能量范围

$$\hbar\omega_{\rm s} < \hbar\omega_{\rm i} - E_{\rm f} < \hbar(\omega_{\rm s} + \mathrm{d}\omega_{\rm s}) \tag{6.6.4}$$

我们分三种情形进行讨论:

第一种是如果满足方程(6.6.4)的终态能量 $E_{\rm f}$ 处于能谱的分立部分，例如介质是分子系统，终态是电子振动模，散射光子处于 $\hbar\omega_{\rm s} = \hbar\omega_{\rm i} - E_{\rm f}$ 附近一个窄的能带，散射光子谱则具有δ函数的线型.

第二种是如果满足方程(6.6.4)的终态能量 $E_{\rm f}$ 处于连续谱，选择定则使得 K 只有一个或者有限几个终态. 这类似于晶体中的一级拉曼散射，$E_{\rm f} = \hbar\omega_\nu(k_{\rm i}-k_{\rm s}) \approx \hbar\omega_\nu(0)$.

第三种是如果满足方程(6.6.4)的终态的终态能量 $E_{\rm f}$ 处于连续谱，而且具有非零矩阵元将这些连续谱的子集和基态相关联，产生了一个带型谱. 这和晶体中二级拉曼散射情形类似，准动量守恒满足关系 $\boldsymbol{k}_{\rm i} = \boldsymbol{k}_{\rm s} + \boldsymbol{q}_1 + \boldsymbol{q}_2$.

由于拉曼散射涉及两光子的过程 (一个吸收，一个发射)，这是介质和辐射场相互作用哈密顿量的二级过程，必须考虑二级矩阵元对散射截面的贡献

$$K_{\rm sf,i0} = \sum_{\rm m}\left\{\frac{\langle\omega_{\rm s}{\rm f}|H_{\rm rd}|0{\rm m}\rangle\langle 0{\rm m}|H_{\rm rd}|\omega_{\rm i}0\rangle}{\hbar\omega_{\rm i} - E_{\rm m}}\right.$$

$$\left.+\frac{\langle\omega_{\rm s}{\rm f}|H_{\rm rd}|\omega_{\rm s}\omega_{\rm i}{\rm m}\rangle\langle\omega_{\rm s}\omega_{\rm i}{\rm m}|H_{\rm rd}|\omega_{\rm i}0\rangle}{(-\hbar\omega_{\rm s} - E_{\rm m})}\right\} \tag{6.6.5}$$

其中$|0\rangle$($\langle 0|$)，$|{\rm m}\rangle$($\langle{\rm m}|$)和$|{\rm f}\rangle$($\langle{\rm f}|$)表示介质系统的基态，中间态和终态. $H_{\rm rd}$ 是辐射场和介质的相互作用哈密顿量. $|\omega_{\rm s}f\rangle$ 态表示存在频率为$\omega_{\rm s}$的一个光子，$|0{\rm m}\rangle$ 态表示该光子已经湮没，$|\omega_{\rm i}\omega_{\rm s}{\rm m}\rangle$ 态表示存在频率为$\omega_{\rm i}$和$\omega_{\rm s}$的两个光子.

应该指出二级矩阵元的频率依赖关系存在三种情况. 一是共振态的能量处于中间态能量 E_m 的分立谱; 二是共振态的能量处于中间态能量 E_m 的连续谱，然而选择定则确定: 只有一个或者有限数目的中间态具有非零矩阵元 $\langle \omega_s f|H_{rd}|0m \rangle$ 和 $\langle 0m|H_{rd}|\omega_i 0 \rangle$，对于每一对初态 $|\omega_i 0\rangle$ 和终态 $|\omega_s f\rangle$，只存在一个共振中间态 $|0m\rangle$; 三是共振区存在连续能态.

6.6.2 共振拉曼和瞬态共振拉曼光谱

如果将自发拉曼光谱仪装置(图 6-4-1)中的激发光源替换成泵浦激光器加上染料激光器，则整个系统就成了共振拉曼光谱系统. 由泵浦激光器输出的激光激发染料激光器，使得染料激光器可以在一个波段范围进行调谐输出激光. 根据所测样品，将染料激光器的输出谱线调谐在被测样品的电子跃迁能量，这时正如共振拉曼散射原理所述，拉曼跃迁矩阵元的分母出现零值，大大增强了拉曼散射截面. 共振拉曼光谱的优点是灵敏度高，抑制荧光能力强，对光激发容易产生荧光的样品的拉曼光谱测量特别具有意义. 它是测量研究聚合物、有机物、生物材料等材料的重要谱学技术. 也具有广泛的研究意义，如自动调谐共振拉曼光谱仪用于测量 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 双量子阱异质结的拉曼谱，研究其自旋反转拉曼散射[28].

瞬态共振拉曼是瞬态双脉冲时间分辨的共振拉曼. 它通过拉曼共振效应研究激发电子态的性质，激发态衰减的动态分布等. 图 6-6-2 是该光谱仪的光路方框图. Nd:YAG 激光器泵浦拉曼相移器 RS 和染料激光器 DL，后者可以扩展波长范围. 泵浦/探测延迟时间由数字脉冲发生器 PG 控制. 双色镜 DM 的作用是将紫外光从可见光中分离出来激发样品 SS，兼有紫外共振功能. 拉曼信号通过滤波器 FS 进入光谱仪 SM，再由增强型液氮冷却电荷耦合器件 CCD 将光信号转变成电信号，最后由计算机进行处理.

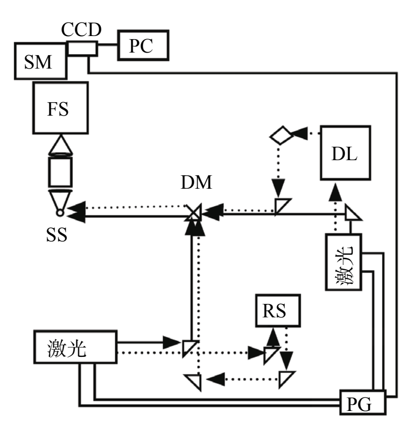


图 6-6-2 瞬态共振拉曼光谱仪系统方框图：PG 脉冲发生器，DL 染料激光器，DM 双色镜，SS 样品台，FS 滤波器，SM 光谱仪，PC 计算机[29].

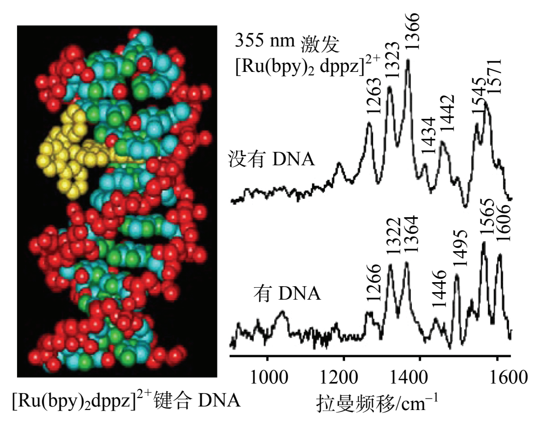


图 6-6-3　$[Ru(bpy)_2dppz]^{2+}$配合物与 DNA 键合(存在 DNA)和没有与 DNA 键合(没有 DNA)下 355nm 紫外激发的瞬态共振拉曼光谱[29].

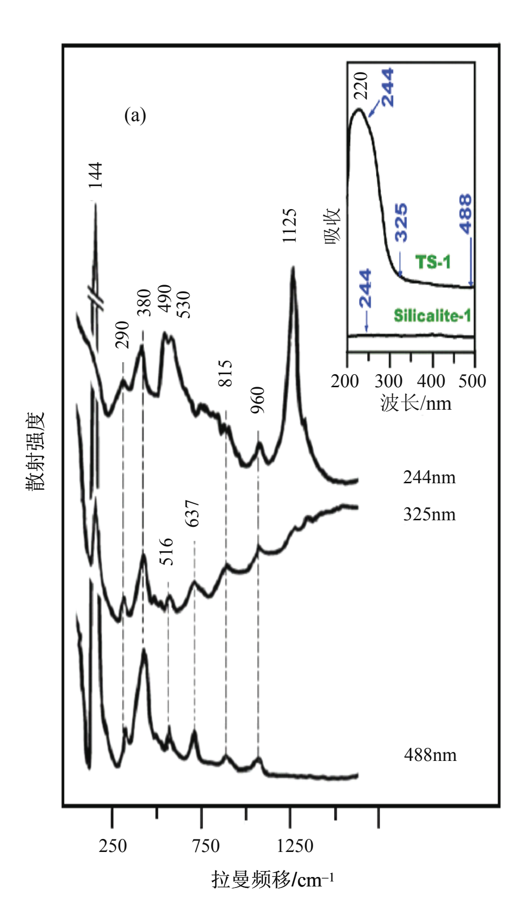
配合物在医学领域作为光动力剂，抗癌药物的光致探针，DNA 光致探针等引起人们的研究兴趣. 通过拉曼共振效应，配合物$[Ru(L)dppz]^{2+}$(L=2，2′联吡啶，或者 1，10 苯菲咯啉，dppz=双吡啶吩嗪)可以作为 DNA 的光开关，当它溶于水溶液中时发光微乎其微，当它与 DNA 键合时，发光大大增强. 利用瞬态共振拉曼光谱测量该配合物的激发态信息. 由于 dppz 配体担当 DNA 的键合功能，如图 6-6-3 左列所示 DNA 双螺旋叠基之间出现平面插层结构. 瞬态共振拉曼光谱在不同的环境得到配合物激发态的差异，说明两个紧联的双吡啶吩嗪基 MLCT 态(金属-配体电荷转移态，代表一个电子从金属向配体转移)之间存在相互作用，致使发光衰减完全不同. 当与 DNA 键合，双吡啶吩嗪配体免受水环境的影响，有利于 MLCT 态的强发光. 从光谱信息能够得知双吡啶吩嗪配体插入 DNA 键合位置的程度. 具有生物标签的光激活路径研究可以获得不同生物环境下激发态分子相互作用信息，有利于将来设计和发展有用的探针.

6.6.3　紫外和紫外共振拉曼光谱

常规的拉曼(自发拉曼)散射采用可见光作为激发光源. 当被测样品存在荧光，或者样品的拉曼信号微弱时，人们除了采用上述的共振拉曼技术予以解决外，另一类十分有效的方法是采用紫外和紫外共振拉曼光谱解决. 尤其是不少物质的电子吸收不在可见光区而在紫外区，上述可见光激发的共振拉曼散射不能抑制它们的荧光，不能产生共振增强散射截面达到检测弱拉曼信号的目的. 紫外拉曼技术以及紫外共振拉曼技术从可见波段扩展到紫外还具有独特的优点，当测量的样品是由几种不同的物种构成时，常规拉曼很难清楚地予以区分，紫外拉曼技术则通过改变激发频率调谐在其中某一物种的电子吸收跃迁产生共振，从而可以将物种一一区分. 另外由于激发波长短，穿透样品的深度浅，特别适合获得表面薄层的

拉曼信息，紫外拉曼光谱学成为表面科学研究的重要技术之一.

紫外和紫外共振拉曼光谱仪的紫外激发光源可以分为脉冲型，准连续波型和连续波输出型. 例如采用 XeCl 准分子激光器泵浦染料可以在 157~348 nm 范围获得紫外脉冲激发[30]，输出波长范围 700~1100 nm 的钛宝石激光器经非线性变频以及氩离子激光器(488 nm，514.5 nm 强线输出)、氪离子激光器(647 nm 强线输出)通过内腔倍频技术分别获得 244 nm，257 nm 以及 323 nm 准连续和连续波紫外输出[31~34]. 紫外拉曼光谱仪的发展令人瞩目，已经出现在 217~400 nm 波长范围连续可调的紫外共振拉曼光谱仪[35]，微区分析紫外拉曼光谱仪以及采用光纤遥控测量的紫外拉曼光谱仪[35,36]. 将紫外拉曼谱仪和化学气相淀积(CVD)金刚石薄膜的反应室联机，做到实时检测和控制金刚石膜的生长[36].



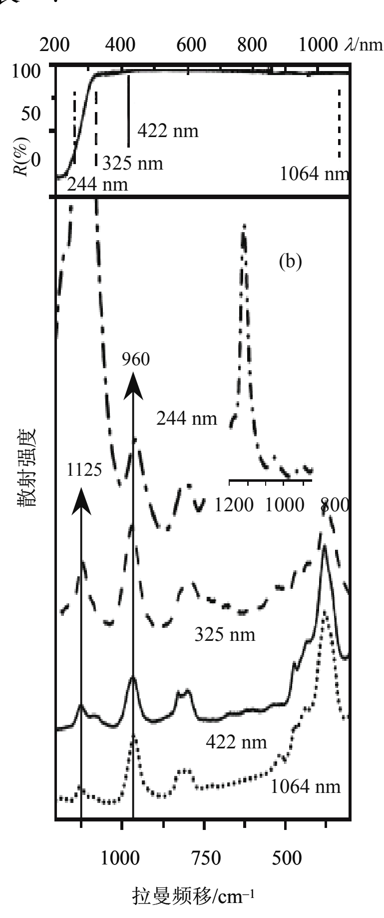


图 6-6-4　(a)分子筛 TS-1 在紫外-可见光(波长 244 nm，325 nm，488 nm)激发下的拉曼光谱[40]，(b)分子筛 TS-1 在紫外-可见光-红外光(波长 244 nm，325 nm，488 nm，1064 nm)激发下的拉曼光谱[41].

紫外和紫外共振拉曼光谱在结构生物学(蛋白质，核酸，核蛋白，碳水化合物，生物膜，类酯，活细胞等) [37]、超分子光化学[38]、催化、生物化学、光生物、高分子、配合物、材料科学等研究方面获得相当重要的信息. 利用 229 nm 激发的紫外共振拉曼散射测量色氨酸残基的拉曼谱，有人研究了肌红蛋白由于酸诱发的解折叠中间体[39].

分子筛(TS-1)骨架位的紫外共振拉曼谱研究示于图 6-6-4[40,41]. 1125cm^{-1} 归属为四个面内 Ti-O-Si 反对称伸缩振动模，960 cm^{-1} 是四个面外 Ti-O-Si 反对称伸缩模.随着激发波长的减小 1125 cm^{-1} 模的强度大大增加. 当激发线从红外变到紫外(1064 nm—422 nm—325 nm—244 nm)，1125 cm^{-1} 和 960 cm^{-1} 模的相对强度 I_{1125}/I_{960} 的比值从 0.25 增加(→0.48→0.65→)，最后达到 12.50. 说明紫外拉曼技术可以灵敏地探测平面内 Ti-O-Si 反对称伸缩振动. 水和 NH_3 的吸附导致 $Ti(OSi)_4$ 对称振动模的破坏，1125 cm^{-1} 模几乎完全消失[41].

6.7 共焦拉曼成像和近场光学拉曼光谱

6.7.1 共焦成像拉曼光谱

共焦拉曼光谱仪是通过改变通光孔径的大小，达到改变聚焦深度，从而可以测量记录不同深度层面的拉曼光谱信息和微结构形貌. 图 6-7-1 是具有两个光镊子的共焦拉曼光谱系统. 所谓光镊子是指利用辐射压力产生的力俘获和操作微米亚微米尺度的粒子，而这些粒子的折射率和周围环境的折射率不相同[42,43]. 辐射力已经用于俘获粒子，气凝胶，生物细胞的光谱学研究[44~47]. 该技术的重要进展是能够对于单个微米亚微米尺度的物体进行光谱学的研究. 通过对样品盒中的粒子的操作减小来自盖玻片和物镜油的背景信号，提高俘获粒子的信噪比.以往采用同一光束俘获粒子，激发荧光或者激发拉曼光谱.因而不能获得俘获粒子的空间分辨光谱，或者不能取出俘获束一定位置的背景.采用一束激发第二束俘获，则改进了光镊子拉曼光谱系统的灵敏度，允许对俘获粒子的微环境进行操作. 最近提出了一种两个独立的显微镜构成的共焦拉曼光谱仪系统[49]. 一个用于俘获粒子，另一个用于激发拉曼光谱和收集散射光. 另外还采用两个不同频率的光束用于照射俘获和激发收集散射光[50]. 这种方案已经在红血球细胞的共振拉曼光谱的测量得以证实. 然而采用一个显微镜的系统的优点是: 信噪比好以及避免更换冷凝器带来的问题.

图 6-7-1 所示的具有光镊子的双频共焦拉曼光谱仪系统. 它的装置和基本工作原理如下: 波长 785 nm,功率<10 mW 的半导体激光照射在样品上. 样品所在处的透射镜盖玻片是 100 μm 厚的熔融石英片，光学透镜是采用倒置的奥林巴斯 IX

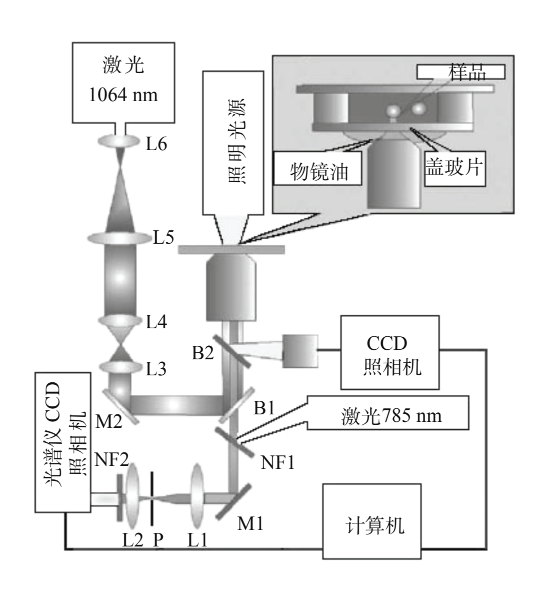


图 6-7-1 具有两个光镊子的共焦拉曼光谱仪系统: B1-B2 分束器，L1~L6 透镜，M1 和 M2 反射镜，NF1 和 NF2 全息陷波滤波器[48].

51 型，附有 100 倍的油镜头，数值孔径 NA 达到 1.25，采用无荧光油. 背散射光由物镜收集，通过全息陷波滤波器 NF1，NF2 和由透镜 L1，L2 和 100 μm 孔径的光阑 P 构成的空间滤波器共焦系统，由柱面镜聚焦到光谱仪狭缝(例如光谱仪采用光谱物理公司的2500−I型，光栅600条/mm，闪耀波长750 nm). CCD冷却至−100 ℃. Nd:YAG 激光器工作在 1064 nm，激光到达样品上的功率<2 mW. 它用作一个辅助的激光镊子，调节反射镜 M2，以改变透镜 L3 和 L4 之间的距离，就可以沿着三个坐标轴方向进行测量操作. 连接显微镜的CCD相机能够在测量拉曼谱图的同时，给出拉曼影像.

6.7.2 近场光学拉曼光谱——工作模式和应用

近场光学拉曼光谱仪是在近场扫描光学显微镜(SNOM)的基础上结合显微拉曼光谱技术形成的测量拉曼光谱的复合系统. 这一结合克服了在绿光照射和用油浸物镜下 230 nm 的分辨率极限问题[51, 52]. 近场光学拉曼系统采用光纤作为传感器的优点是，可以克服拉曼散射过程非常弱(比荧光染料弱 14 个数量级)的缺点. 选取近场扫描光学显微镜照明模式低的功率(最大功率约为 1μW)，金属化的近场扫描光学显微镜探针的通透功率小，例如 100 nm 直径的孔径只有 10^{-4}，为避免因激光功率过大出现热损坏问题，一般耦合光纤的功率控制在不超过 10 mW [53].

近场光学拉曼光谱仪根据近场光学显微镜的光照方式和显微拉曼光谱仪的散

射光收集方位，可以分为下面几种模式(图 6-7-2): (a)照明-收集模式: 这是一种样品的照明和散射光的收集均在近场条件下工作的模式；(b)是透射照明模式: 探针仍然用于近场照明样品，但散射光的信号通过显微镜的物镜在远场收集; (c)反射照明模式: 探针仍然用于近场照明样品，但散射光的信号通过显微镜的物镜在衬底样品反射收集的；(d)和(e)是收集模式，常规显微镜的物镜系统进行远场照明，通过探针近场收集散射光信号，并将其耦合到光谱仪. 按显微镜的物镜进行远场的照明是透射还是反射方式区分为透射收集模式和反射收集模式. 几种模式的优缺点是: 照明-收集模式结构简单，然而信噪比差，因为样品照明和散射光的收集均在近场条件下进行,样品反射的照明光,杂散光和散射光均进入光谱仪. 透射(反射)照明模式能够获得的信噪比性能最好，对于透明样品采用透射照明模式，由于可以采用大孔径的显微镜物镜, 因而能够获得理想的照明收集效率. 而透射(反射)收集模式下样品获得的照明强度最高.

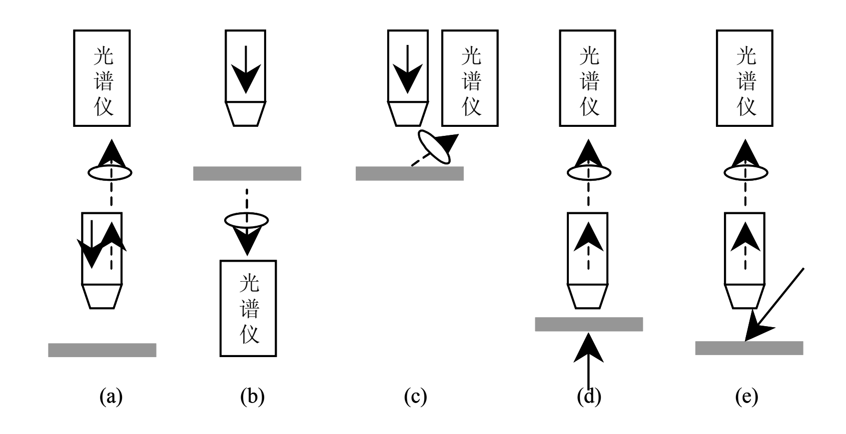


图 6-7-2　近场光学拉曼光谱仪的工作模式：(a)照明-收集模式，(b)透射照明模式，(c)反射照明模式，(d)透射收集模式，(e)反射收集模式.

图 6-7-3 是近场光学拉曼光谱仪的装置方框图.显然这是一类如图 6-7-2(c)所示的反射照明模式.氩离子激光器的 514.5 nm 绿光耦合到孔径为 100 nm 的光纤，为了确保金属涂层的完整性，耦合光纤的功率不超过 10 mW. 如果激光功率大于 10 mW 耦合到光纤，则会出现热损坏. 远场输出功率范围 10~100 nW，决定于实际的孔径大小和收集散射光的顶锥角. 光纤胶接在作为非光学剪切力检测的石英调谐叉上[54]. 样品通过一个压电柱形管扫描，背散射光由一个高数值孔径(NA=0.51)，长焦距(10.6 mm)显微镜物镜收集，物镜与探测轴呈 45°. 光被耦合到多模光纤，进入单色仪. 在匹配光学的 F 数的两个透镜和单色仪之间设置限波滤波器(抑制率约为 10^{6}). 从激光反射回的一部分光进入光电倍增管 TMP1，提供弹

性散射信号. 单色仪是由一块光栅构成的(光栅刻线 1200 条/毫米)，焦距 190mm. 亮度相当高，谱分辨率较低(0.3 nm). 拉曼散射信号由光电倍增管 TMP2 检测. 计算机为 PMT2 提供负高压，控制单色仪，扫描. 控制为柱状压电管扫描提供高压的高压放大器以及控制光照系统的反馈装置.

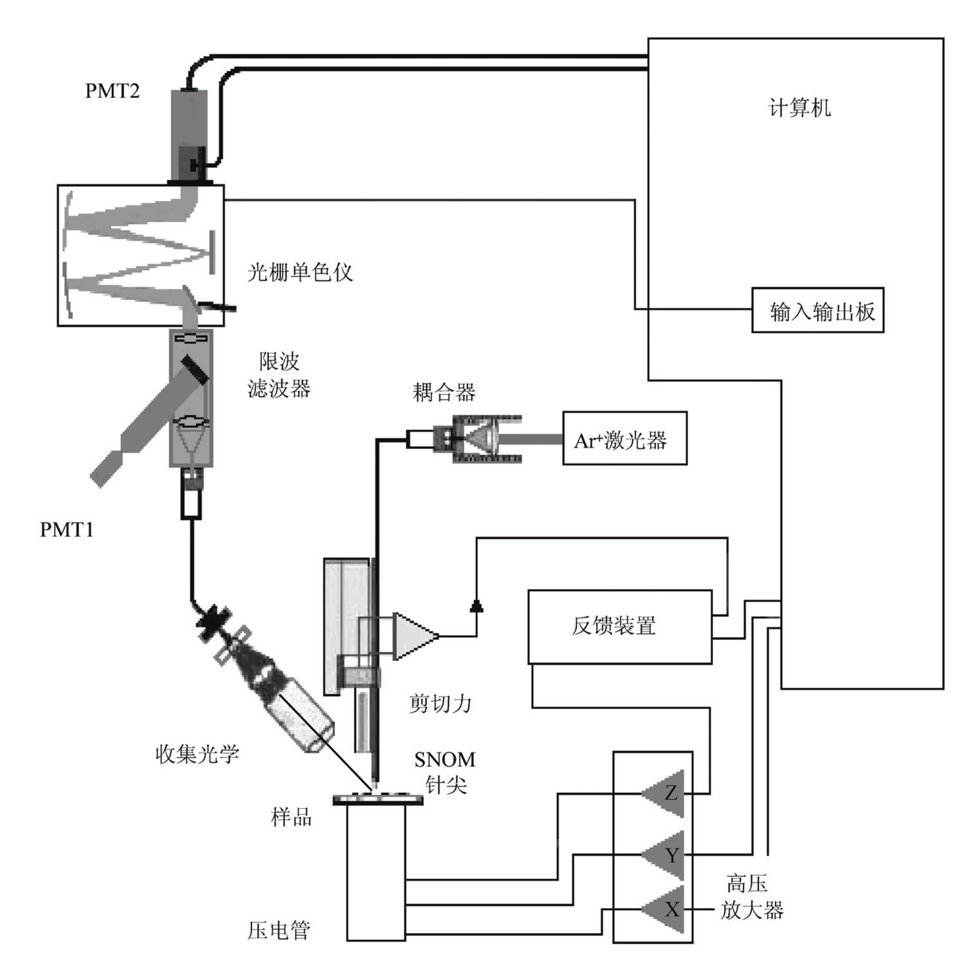


图 6-7-3　近场光学拉曼光谱仪[55].

在近场光学拉曼光谱方面，科学家已经开展了相当的研究工作. 例如聚二乙炔薄膜的二维拉曼影像的近场拉曼光谱研究给出了 C═C 在 1460 cm^{-1} 模振动强度的近场图[56]. 在亚波长线度孔径上通过光纤测量得到金刚石粒子的近场拉曼光谱. 掺铷(Ru)磷酸钛氧钾($KTiOPO_4$)晶体获得亚微米分辨率的近场拉曼图像[57, 58]. 对远场和近场拉曼光谱不同的选择定则进行了探讨. 近场拉曼光谱在硅片上测量到了弱的拉曼信号，给出了具有亚微米分辨率的应力分布图[59].

6.8　黄昆方程和 LST 关系

对于各向同性双原子晶体的晶格动力学，黄昆得到如下两个耦合方程[60]:

$$\ddot{\boldsymbol{w}} = b_{11}\boldsymbol{w} + b_{12}\boldsymbol{E} \tag{6.8.1}$$

$$\boldsymbol{P} = b_{21}\boldsymbol{w} + b_{22}\boldsymbol{E} \tag{6.8.2}$$

其中 $\boldsymbol{w}$ 是光学声子振动下，正负离子子晶格的位移之差. $\boldsymbol{P}$ 是晶体的宏观极化，$\boldsymbol{E}$ 是入射场. 方程(6.8.1)是谐振子的运动方程，右边第一项描述振荡运动，后面得知知 $b_{11}=-\omega_{\mathrm{TO}}^2$，这里 ω_{TO} 是无外力情况下的横向光学声子角频率; 右边第二项是驱动力项. 方程(6.8.2)是极化方程，表明净的宏观极化 $\boldsymbol{P}$ 由两部分组成，一部分是晶格极化(右边第一项)的贡献，第二部分来自电子的极化(右边第二项). 如果考虑高频情形 $\omega\to\infty$, $\boldsymbol{P}(\omega)$和 $\boldsymbol{E}(\omega)$是由远离声子共振频率所决定的. 因此 $\boldsymbol{P}(\omega) = b_{22}\,\boldsymbol{E}(\omega)$.

方程(6.8.1)和(6.8.2)具有如下周期性的解：

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}, \quad \boldsymbol{w} = \boldsymbol{w}_0\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}, \quad \boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}_0\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \tag{6.8.3}$$

将式(6.8.3)关系代入式(6.8.1)，则有

$$-\omega^2\boldsymbol{w} = b_{11}\boldsymbol{w} + b_{12}\boldsymbol{E} \tag{6.8.4}$$

因而可以写成

$$\boldsymbol{w} = -\frac{b_{12}\boldsymbol{E}}{b_{11}+\omega^2} \tag{6.8.5}$$

或者

$$\boldsymbol{w} = (\boldsymbol{P} - b_{22}\boldsymbol{E})/b_{21} \tag{6.8.6}$$

因此我们得到

$$\boldsymbol{P} - b_{22}\boldsymbol{E} = -\frac{b_{12}b_{21}\boldsymbol{E}}{b_{11}+\omega^2} \tag{6.8.7}$$

$$\boldsymbol{P}(\omega) = \left[b_{22} - \frac{b_{12}b_{21}}{b_{11}+\omega^2}\right]\boldsymbol{E}(\omega) \tag{6.8.8}$$

从电动力学知道

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{E} + 4\pi \boldsymbol{P} \tag{6.8.9}$$

$$\varepsilon = 1 + 4\pi P / E \tag{6.8.10}$$

将式(6.8.9)和式(6.8.10)代入式(6.8.7)和式(6.8.8)得到

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi b_{22} - \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{b_{11} + \omega^2} \tag{6.8.11}$$

又将 $b_{11} = -\omega_{\mathrm{TO}}^2$ 代入，则有

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{\omega_{\mathrm{TO}}^2 - \omega^2} \tag{6.8.12}$$

当 $\omega \to \infty$ ，式(6.8.12)右边第三项趋于零，因此

$$\varepsilon(\infty) = 1 + 4\pi b_{22} \tag{6.8.13}$$

当 $\omega \to 0$ ，则有

$$\varepsilon(0) = \varepsilon(\infty) + 4\pi b_{12} b_{21} \omega_{\mathrm{TO}}^{-2} \tag{6.8.14}$$

即有

$$\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{\omega_{\mathrm{TO}}^2} \tag{6.8.15}$$

由式(6.8.13)和式(6.8.15)得到

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \cdot \frac{\omega_{\mathrm{TO}}^2}{\omega_{\mathrm{TO}}^2 - \omega^2} \tag{6.8.16}$$

对于纵向光学声子 LO 模，具有如下关系：

$$\boldsymbol{E} // \boldsymbol{P} // \boldsymbol{w} // \boldsymbol{k} \tag{6.8.17}$$

满足式(6.8.18)等于 0 的条件，这时 $\omega = \omega_{\mathrm{L}}$ ，因此得到

$$\frac{\omega_{\mathrm{LO}}}{\omega_{\mathrm{TO}}} = \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \right)^{1/2} \tag{6.8.18}$$

式(6.8.18)是由 Lyddane，Sachs 和 Teller [42]得到的，称作 LST 关系．它描述声子频率和晶体的介电常量之间的关系．由斯科特(Scott)导出了这一表示关系[62]．式

(6.8.18)将布里渊区中心的纵向和横向光学声子 ω_{LO}， ω_{TO} 与静态介电常量 ε_0 和高频介电常量 ε_∞ 之间建立了关系.

对于具有 n 个振动模的晶体，极化沿着 j 方向，则它们的纵向和横向光学声子 ω_{LO}， ω_{TO} 与静态介电常量 ε_0，高频介电常量 ε_∞ 之间具有如下的连乘关系[63]:

$$\frac{\varepsilon_j(0)}{\varepsilon_\infty}=\prod_{j=1}^{n}\left[\frac{\omega_{\mathrm{LO},j}}{\omega_{\mathrm{TO},j}}\right]^2 \tag{6.8.19}$$

6.9　极化声子拉曼散射和负折射率极化声子色散

电磁辐射和力学振动的相互作用产生激发，这种激发部分是声子型，部分是光子型的. 围绕相互作用区的混合激发称作极化声子(或者称为极化激光，电磁激元).图 6-9-1 给出了极化声子的色散曲线.曲线分为两支，上支(ω^+支)被称为准光子(或称类光子)支，当波矢 k 趋近于 0 时，趋向于纵向光学声子频率ω_{LO}. 这支在实验上尚难以观察. 下支ω^- 支被称为准声子支，实验上已经在半导体 GaP[64]，氧化物半导体 ZnO[65], 石英晶体[62], 铁电 KDP[66, 67], 缺陷型类金刚石半导体 $\mathrm{CdGa_2S_4}$, $\mathrm{CdAl_2S_4}$ 晶体[68]. 复合介质等材料中观察到了极化声子拉曼散射. 由图 6-9-1 可知，极化声子只存在于小的波矢范围，因此需要通过正向拉曼散射进行测量(将在第 7 章光散射组态一节中讨论).

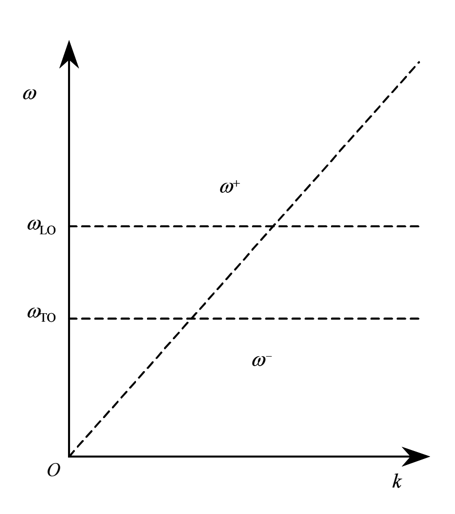


图 6-9-1　极化声子的色散曲线.

6.9.1 不同晶系的极化声子色散特性

单轴晶体情形，极化声子的色散关系为[14, 69]

$$c^2q^2 - \varepsilon_{\perp}\omega^2 = 0 \tag{6.9.1}$$

$$c^2q^2(\varepsilon_{\perp}\sin^2\theta + \varepsilon_{\parallel}\cos^2\theta) - \varepsilon_{\perp}\varepsilon_{\parallel}\omega^2 = 0 \tag{6.9.2}$$

双轴晶系，极化声子的色散关系为[70]

$$c^4q^2(\varepsilon_x q_x^2 + \varepsilon_y q_y^2 + \varepsilon_z q_z^2) + c^2[\varepsilon_x(\varepsilon_y + \varepsilon_z)q_x^2 + \varepsilon_y(\varepsilon_z + \varepsilon_x)q_y^2 + \varepsilon_z(\varepsilon_x + \varepsilon_y)q_z^2]\omega^2$$

$$-\varepsilon_x\varepsilon_y\varepsilon_z\omega^4 = 0 \tag{6.9.3}$$

其中 c 是光速，q 是波矢，ε是介电常量，下标 x，y 和 z 分别表示不同的分量.

立方晶格情形，极化声子的色散关系为[41, 52, 71]

$$\varepsilon(c^2q^2 - \varepsilon\omega^2)^2 = 0 \tag{6.9.4}$$

$$\frac{c^2q^2}{\omega^2} = \varepsilon = \varepsilon_{\infty}\frac{\prod_{\mathrm{LO}}(\omega_{\mathrm{LO}}^2 - \omega^2)}{\prod_{\mathrm{TO}}(\omega_{\mathrm{TO}}^2 - \omega^2)} \tag{6.9.5}$$

上式 q 是波矢，ε_{∞} 是频率为无限大时的静态介电常量，ω_{LO} 是纵向光学声子频率，ω_{TO} 是横向光学声子频率，符号$\prod$表示分别对纵向光学声子频率(下标 LO)，横向光学声子频率(下标 TO)进行连乘.

6.9.2 GaP 和 ZnO 的极化声子散射

1965 年, 亨利和霍珀费耳德最早用正向拉曼散射测量研究 GaP 晶体的极化声子[63]. 图 6-9-2 给出了 GaP 晶体极化声子的色散关系. 可以看出在散射角θ小的范围内，获得了声子能量和波矢的依赖关系. 图 6-9-3 示出了 ZnO 晶体极化声子的色散关系. 准声子极化声子支频率随正向观察角的变化可知，当θ 处于 0.6° 时，声子频率等于 160 cm^{-1}，当θ 达到 3.4° 时，极化声子几乎完全成为横向光学声子 TO，它的频率是 407 cm^{-1} [65].

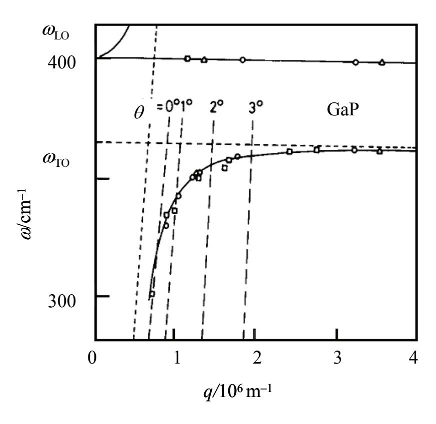


图 6-9-2　GaP 晶体的极化声子色散[64].

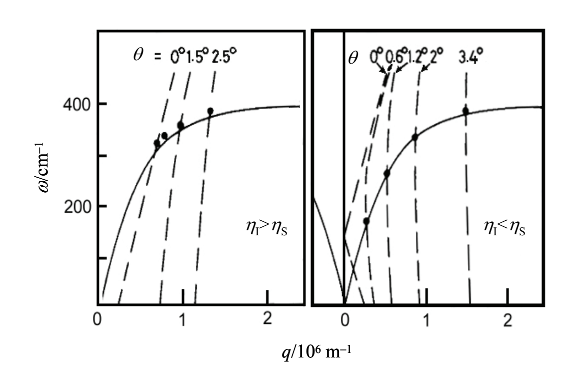


图 6-9-3　ZnO 晶体的极化声子色散[65].

6.9.3　$SrTiO_3$ 同位素替代的极化声子谱

除了常规的自发拉曼散射可以测量研究激化声子的频率-波矢色散关系外，受激拉曼散射也能测量研究极化声子的色散关系[72]. 图 6-9-4(a)是 $SrTi(^{18}O_x{}^{16}O_{1-x})_3$ 同位素替代下(x = 0.53)铁电相极化声子谱在 9.5 K 温度下的受激拉曼散射的波矢依赖关系，(b)是受激拉曼散射谱两个模的色散关系. 较低频率的振动模是声子-极化声子的低频支，它来自铁电软模(横向光学声子模)，因为从该色散关系的梯度计算得到的介电常量等于 2.37×10^4，和介电测量得到的结果吻合[73]. 而高频模是声子-极化声子的高频支，也来自铁电软模.

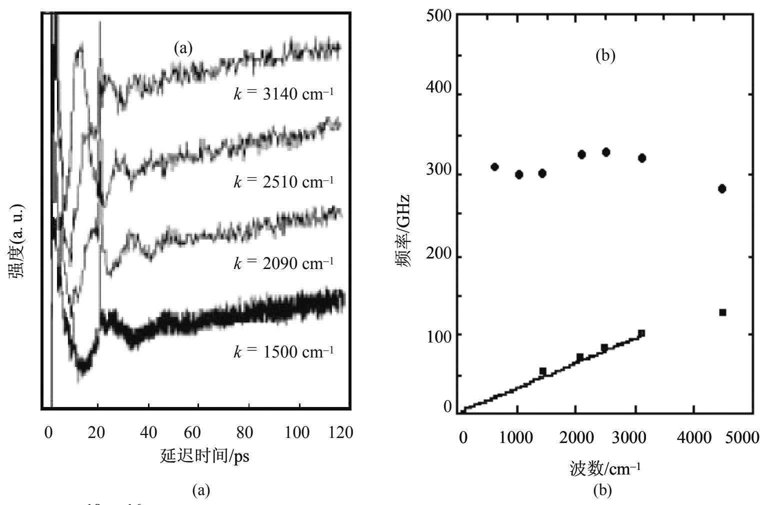


图 6-9-4　$SrTi(^{18}O_x{}^{16}O_{1-x})_3$ 同位素替代下(x = 0.53)铁电相极化声子谱: (a)9.5 K 测量的受激拉曼散射的波矢依赖关系，(b)受激拉曼散射谱两个模的色散关系.

6.9.4 负折射率极化声子色散

声子-极化声子是远红外光波和脉冲受激拉曼散射产生的晶格振动混合以及铁电晶体中分频混合的结果[74]. 如前所述，极化声子的色散曲线分为两支：上极化声子支和下极化声子支(图 6-9-5 中分别以三角形和正方形表示). 两支极化声子色散曲线之间是带隙，当负磁导率引入后色散曲线和铁电共振重叠，借助有限差时域模拟，获得了如图 6-9-5(a)中圆点表示的第三支曲线[75]. 它是负折射率的色散曲线. 人们已经在微波波段实验上证实了负折射效应[76]，在太赫频率范围的负折射率材料正在探索之中. 铁电晶体的极化声子有可能将负折射率延伸到太赫频率范围，在负折射率极化声子材料中，已经证明了如图 6-9-5(b)所示的由光激发脉冲列通过脉冲受激拉曼散射产生的逆切连科夫辐射锥体[75]. 图中光激发脉冲列的行进方向沿纸面朝下，矩形框内是负折射率极化声子材料，框外是空气. 最近的研究表明太赫磁性亚稳材料[77]，多铁 $BaTiO_3$-$CoFe_2O_4$ 纳米结构材料[78]提供多种途径实现负折射率极化声子过程.

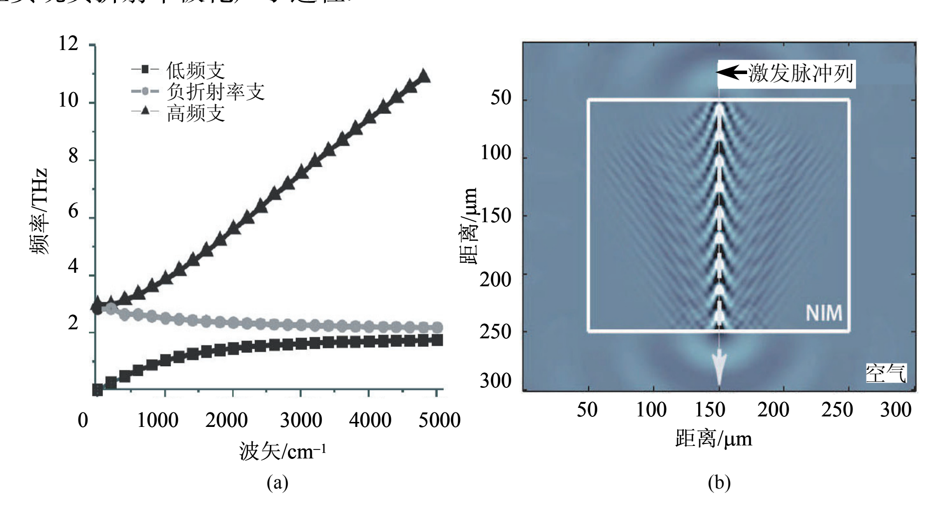


图 6-9-5 (a)正常极化声子和负折射率极化声子的色散曲线，(b)在负折射率材料(NIM)中由光激发脉冲列的脉冲受激拉曼散射产生的逆切连科夫辐射锥体，光激发脉冲列的行进方向沿纸面朝下[75].

6.10 声子相互作用的方诺效应和费米共振

当一个分立能态叠加在一个连续能带上时，出现互作用过程的非线性共振现象，也称作俄歇过程. 这一共振干涉效应由方诺进行了处理[79]，因而被称作方诺效应，或者方诺共振. 单声子和双声子，或者和多声子之间的非线性相互作用称

作费米共振，也属于非线性干涉效应. 方诺共振在凝聚态物质中是一个重要的非线性效应. 例如钙态矿材料 $AlPO_4$[80]，$SrTiO_3$[81]，$BaTiO_3$[82]，高温超导材料 YBaCuO[83]，BiSrCaCuO[84]，高磁场下的半导体材料[85]，表面杂质体系[86]，量子点[87,88]，碳纳米管材料[89]均出现非线性方诺共振效应.

方诺干涉效应由于能量表式的非谐耦合产生了不对称线型，分立能级和连续态之间，单声子和双声子之间的相互作用，使得相互作用态间的跃迁率正比于由分立态(或者单声子)的线宽表征的势函数的非谐性. 不对称的耦合系数的符号是和两个相互作用态的相互作用参量有关. 不对称线型的低能边切割对应着正的耦合系数，高能边切割则对应着负的耦合系数. 在 $SrTiO_3$，$BaTiO_3$，BiSrCaCuO 中不对称的方诺线型切割在低能边，它们具有正的非线性耦合系数；与此相反在 YBaCuO 情形，这样的不对称线型的切割处在高能边，因而它具有负的非线性耦合系数.

方诺效应在相相干的探测[90, 91]，自旋滤波器[92]等方面具有重要的应用.

6.10.1 $AlPO_4$ 声子的费米共振

软模和单声子，或者和双声子的耦合会导致线型的不对称变化，产生费米共振现象. 在 $AlPO_4$ 晶体中，158 cm^{-1} 声子和软模的耦合，引起了单声子和双声子的费米共振混杂[80]. 理论上采用了在核物理中应用的 Breit-Wigner 理论以及多体理论进行了研究[93]，与实验结果吻合得很好.

6.10.2 $BaTiO_3$，$SrTiO_3$ 声子的方诺效应

$BaTiO_3$ 在室温下具有特征的双声学声子 2LA，2TA，LA+TA，以及红外、拉曼容许的单声子过程[94]. 单声子和双声子的相互作用引起 $BaTiO_3$ 晶体 196 cm^{-1} 和 474 cm^{-1} 声子低能边的陡削切割，显示了正的方诺耦合系数[81,82]. 这是由于非线性的相互作用畸变了声子线型，为声子提供了无辐射的衰减通道. $SrTiO_3$ 晶体存在两个连续宽带频区: 250~370 cm^{-1} 和 620~730 cm^{-1}，它们在立方相并没有消失. 单声子和连续带的相互作用引起 235 cm^{-1} 和 615 cm^{-1} 拉曼峰的低能边陡削切割，与 $BaTiO_3$ 一样具有正方诺耦合系数[82]. 它们的耦合系数符号和 Bi 系超导体的相同，和 Y 系超导体的负耦合系数相反(有关高温超导体的方诺效应参阅第 10 章).

6.10.3 压力下同位素替代的声子费米共振

硫化锌在自然界被称为具有立方结构的闪锌矿β 硫化锌，以及六角，2H 多型的纤维锌矿α 硫化锌. 自然界和合成的硫化锌具有十个不同的多型[95~97]和混合型晶体，从一种结构变换到另一种堆垛层错结构. β 硫化锌拉曼散射的研究结合 4H，6H 多型的测量得到了布里渊区的声子色散关系[98].

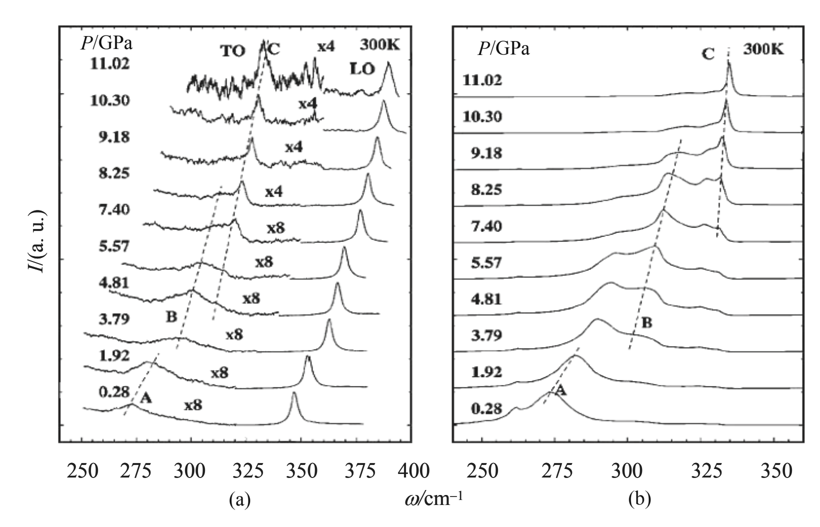


图 6-10-1　(a)压力下 $^{68}Zn^{32}S$ 的 LO 和 TO 拉曼谱，(b)纯 TO 频率和相应的双声子背景的费米共振模拟[99].

图 6-10-1 给出了同位素替代硫化锌($^{68}Zn^{32}S$)室温不同压力下的 TO 和 LO 声子的拉曼光谱. 可以看出 LO 声子峰随压力的增加平滑的蓝移, 然而 TO 声子并不是单调的上升，而是分为三个不同的压力段变化: 低压下(0.28~1.92 GPa)，如虚线 A 所示，声子的蓝移速度较慢. 随着压力的增加，如虚线 B 所示在中等压力下(3.79 GPa)，TO 声子较快地宽化，强度下降，当压力达到 8.25 GPa 时 TO 峰的强度很弱，大约在 10 GPa 该峰消失. 虚线 C 给出了压力比较高的情况下的 TO 模变化. 由于低压时的 TO 模的弱化和蓝移，压力达到 4.8 GPa 时，一个微弱的新峰出现在 312 cm^{-1}. 随着压力的增加，该峰以比低压和中压下更快的速度增加强度和频移至高频区. TO 声子随压力的变化说明了 TO 声子的费米共振. 在 GaP 中同样存在 TO 声子和连续背景的强烈非谐耦合，相当于衰减成两声子的和频[100,101].

6.10.4　库仑修正的方诺共振

通常的方诺共振是一个纯粹的干涉效应. 当共振通道是一个隧通的量子点，则方诺共振和库仑阻塞的相互作用共存，导致新的输运模式. 这是人们在实验和理论上均感兴趣的. 量子点耦合一维通道形成的方诺干涉仪能够控制共振、非共振过程的各种耦合，可研究几类不同的状态. 部分透过通道但是不隧穿到量子点情形则能观察电荷传感效应，这时通道电导相应于量子点上的电荷[102,103]. 假如量子点-通道之间位垒降低，通道被推向量子点，所有的透过电子均横穿量子点，可观察到库仑阻塞. 除了方诺共振，通道显示了对量子点强的库仑响应，单电子调制通道能够达到 100. 采用库仑修正方诺共振模型可以阐述上述共存效应[104].

参 考 文 献

[1] Patel C K N. Science，1978，157: 4364

[2] Freeman S K. Applications of Laser Raman Spectroscopy. New York: Wiley Interscience，1974

[3] Lin-Vien D，Colthup N B，Fateley W B，Graselli J G. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. New York: Academic Press，1994

[4] Koster G F. Dimmock J O，Wheeler R G，Statz H. Properties of the Thirty-Two Point Groups. Cambridge Mass: MIT Press，1963

[5] 尹真. 电动力学. 北京：科学出版社，2005

[6] Born M，Huang K. Dynamical Theory of Crystal Lattices. Oxford: Clarendon Press; New York: Oxford University Press，1985

[7] Prosandeev S A，Waghmare U，Levin I，Maslar J. arXiv: cond-mat/0407625 v1 23 Jul 2004

[8] Placzek G. Handbuch der Radiologie. Vol. 6. Akademische Verlagsgeselschaft，Leipzig，1934: 208

[9] Hayes W，Loudon R. Scattering of Light by Crystals，New York: Wiley，1978: 113

[10] Hamaguchi Hiro-o. Adv in Infrared and Raman Spectro，1985，12: 273

[11] Poulet H，Mathieu J P. Vibration Spectra and Symmetry of Crystals. Paris: Gordon and Breach，1976

[12] Porto S P S，Giordmaine J A，Damen T C. Phys Rev，1966，147: 608

[13] Porto S P S，Fleury P A，Damen T C. Phys Rev，1967，154: 522

[14] Loudon R. Adv Phys，1964，13: 423

[15] Watanabe J，Kinoshita S，Kushida T. Rev Sci Instrum, 1985，56: 1195

[16] Rahn L，Farrow R L，Maffern P L. Raman Spectroscopy，Linear and Nonlinear，Ed Huong L. New York: Wiley，1982: 143

[17] Metiu H. Prog Surf Sci，1984，17: 162

[18] Cooley J W，Tukey J W. Mathematucs of Computation，1965，19: 297

[19] Chase B. Anal Chem，1987，59: 884A

[20] Zhao J，Mccreery R L. Appl Spectroscopy，1997，51: 1687

[21] 周光明，盛蓉生，曾云鹗. 分析化学，1996，24: 729

[22] 王靖，郭晨，刘会州. 分析化学，2001，29: 35

[23] 王斌，王清，余江等. 光谱学与光谱分析，1999，19: 674

[24] 高宏，周群，郁鉴源. 生物物理学报，1999，15: 445

[25] 孙素琴，周群，张宣等. 分析化学，2000，28: 211

[26] Martin R M，Falicov L M. Resonant Raman Scattering. // Light Scattering in Solids. Cardona M. New York: Springer Verlag，1975

[27] Heitler M. The Quantum Theory of Radiation. 3rd ed. Oxford: Clarendon Press，1957

[28] Wolverson D，Railson S V. Meas Sci Technol，1993，4: 1080

[29] Coates C G，John J. McGarvey J J. Nanosecond Transient Resonance Raman Spectroscopy Probes the Complexity of Complexes. E-mail: info@LOT-Oriel.de.

[30] Jones C M，Devito V L，Harmon P A，et al. Appl.Spectrosc，1987，41: 1268

[31] Williams K P J，Klenerman D. J Raman Spectrosc，1992，23: 191

[32] Doig S J，Prendergast F G.. Appl Spectrosc，1995，49: 247

[33] Asher S A，Bormett R W，Chen X G，et al. Appl Spectrosc，1993，47: 628

[34] Holtz J S W，Bormett R W，Chi Z H，et al. Appl Spectrosc，1996，50: 1459

[35] Asher S A，Johnson C R，Murtaugh J. Rev Sci Instrum，1983，54: 1657

[36] Asher S A，Munro C H，Chi Z H. Laser Focus World，1997，33: 99

[37] 许以明. 拉曼光谱及其在结构生物学中的应用. 北京: 化学工业出版社，2005

[38] Balzani V，Scandola F. Supramolecular Photochemistry. Horwood: Chichester，U.K. 1991
[39] Li C，et al. Angew Chem Int Ed，1999，38: 2220
[40] Bordiga S，et al. Phys Chem Chem Phys，2003，5: 4390
[41] Hashimoto S，Fukasaka J I，Takeuchi H. J Raman Spectrosc，2001，32: 557
[42] Ashkin A，Dziedzic J M，Yamane T. Nature，1987，330: 769
[43] Grier D G. Nature，2003，424: 810
[44] Thurn R，Kiefer W. Appl Spectrosc，1984，38: 78
[45] Lankers M，Popp J，Kiefer W. Appl Spectrosc，1994，48: 1166
[46] Xie C，Dinno M A，Li Y. Opt Lett，2002，27: 249
[47] Sanderson J M，Ward A D. Chem Commun，2004，1: 1120
[48] Creely C M，Singh G P，Petrov D. Optics Commun，2005，245: 465
[49] Ramser K，Logg K，Goksor M，Enger J，Kall M，Hanstorp D. J Biomed Opt，2004，9: 593.
[50] Gessner R，Winter C，Roesch P，Schmitt M，Petry R，Kiefer W，Lankers M，Popp J. Chem Phys Chem，2004，5: 1159
[51] Betzig E，Trautman J K，Harris T D，Weiner J S，Kostelak R L. Science，1991，251: 1468
[52] 张树霖. 近场光学显微镜及其应用. 北京：科学出版社，2000
[53] Tsai D P，Othonos A，Moskovits M，Uttamchandani D. Appl Phys Lett，1994，64: 1768
[54] Karrai K，Grober R D. Appl Phys Lett，1995，66: 1842
[55] Narita Y，Tadokoro T，Ikeada T，Saiki T，Mononobe S，Ohtsu M. Appl Spectroscopy，1998，52: 1141
[56] Gucciardi P G，Trusso S，Vasi C，Patane S，Allegrini M. J Microscopy，2003，209: 228
[57] Jahncke C L，Paesler M A，Hallen H D. Appl Phys Lett，1995，67: 2483
[58] Born M，Huang K. Dynamical Theory of Crystals Lattice. Oxford: Oxford University Press，1954
[59] Jahncke C L，Hallen H D，Paesler M A. J，Raman Spectrosc，1996，27: 579
[60] Webster S，Batchelder D N，Smith D A. Appl Phys Lett，1998，72: 1478
[61] Lyddane R H，Sachs R G，Teller E. Phys Rev，1941，59: 673
[62] Scott J F. Am J Phys，1971，39: 1360
[63] Cochran W，Cowley R A. Handbuch der Physik. Berlin: Springer Verlag XXV/2a，1967: 59
[64] Henry C H，Hopfield J J. Phys Rev Lett，1965，15: 964
[65] Porto S P S，Tell B，Damen T C. Phys Rev Lett，1966，16: 450
[66] Zvirgzds J，Habbal F，Nicola J，Scott J F，Toms D. Phys Rev B，1979，19: 1178
[67] Yoshioka S，Tsujimi Y，Yagi T. J Phys Soc Japan，1998，67: 2178
[68] Syrbu N N，Nemerenco L L，Cojocaru O. Cryst Res Technol，2002，37: 101
[69] Barker A S，Loudon R. Rev Mod Phys，1972，44: 18
[70] Merten L. Phys Stat Sol，1968，30: 449
[71] Huang K. Proc R Soc A，1951，208: 352
[72] Yoshioka S，Tsujimi Y，Yagi T. J Korean Phys Soc，1998，S591
[73] Wang R，Itoh M. Phys Rev B，2001，64: 174104
[74] Ward D W，Nelson K A，Webb K J. Progress in Electromagnetics Research Symposium 2005，Aug. 23-26，Hangzhou，China
[75] Dougherty T P，Wiederecht G P，Nelson K A. J Opt Soc Am B，1992，9: 2179
[76] Shelby，R A，D R Smith and S Schultz，Science，2001，292: 77
[77] Yen T J，Padilla W J，Fang N，Vier D C，Smith D R，Pendry J B，Basov D N，Zhang X. Science，2004，303: 1494
[78] Zheng H, et al.，Science，2004，303: 661
[79] Fano U. Phys Rev，1961，124: 1866
[80] Scott J F. Phys Rev Lett，1970，24: 1107

[81] Zhang M S，Yin Z，Chen Q，Dimza V I. Ferroelectrics，1994，152: 415
[82] Yin Z，Zhang M S. Ferroelectrics，1997，197: 117
[83] Cooper S L，Klein M V，Pazol B G，Rice J P，Ginsberg D M. Phys Rev B，1988，37: 5920
[84] Kirillov D，Bozovic I，Geballe T H，Kapitulnik A，Mitzi D B. Phys Rev B，1988，38: 11955
[85] Glutsch S，Siegner U，Mycek M A，Chemla D S. Phys Rev B，1994，50: 17009
[86] Madhavan V，et al. Science，1998，280: 567
[87] Gores J，et al. Phys Rev B，2000，62: 2188
[88] Kobayashi K，et al. Phys Rev B，2004，70: 035319
[89] Kim J，et al. Phys Rev Lett，2003，90: 166403
[90] Clerk A A，Waintal X，Brouwer P W. Phys Rev Lett，2001，86: 4636
[91] Xiong Y J，Xiong S J. Int J Mod Phys B，2002，16: 1479
[92] Song J F，Ochiai Y，Bird J P. Appl Phys Lett，2003，82: 4561
[93] Zawadowski A，Ruvalds J. Phys Rev Lett，1970，24: 1111
[94] Didomenico M，Wemple Jr S H，Porto S P S，Bauman R P. Phys Rev，1968，174: 522
[95] Frondel C，Palache C. Science，1947，107: 602
[96] Farkas-Jahnke M. Acta Crystallogr，1965，18: 571
[97] Brafman O，Steinberger I T. Phys Rev，1966，143: 501
[98] Nilsen W G. Phys Rev，1969，182: 838
[99] Serrano J，Cantarero A，Cardona M，Garro N，Lauck R，Tallman R E，Ritter T M，Ulrich C，Gobel A，Syassen K，Cardona M. Phys Rev Lett，1999，82: 351
[100] Weinstein B A. Solid State Commun，1977，24: 595
[101] Ves S，Loa I，Syassen K，Widulle F，Cardona M. Phys Status Solidi B，2001，223: 241
[102] Field M，et al. Phys Rev Lett，1993，70: 1311
[103] Duncan D S，et al. Appl Phys Lett，1999，74: 1045
[104] Johnson A C，Marcus C M，Hanson M P，Gossard A C. Phys Rev Lett，2004，93: 106803-1
[105] Long D A. 拉曼光谱学. 顾本源译. 北京：科学出版社，1983
[106] 郑顺旋. 激光拉曼光谱学. 上海：上海科学技术出版社，1985
[107] 徐培苍等. 地学中的拉曼光谱，西安：陕西科技出版社，1996
[108] Scott J F，张明生. 激光光散射作为铁电材料科学研究的工具. 物理学进展，1988，8: 48
[109] 朱自莹，顾仁敖，陆天虹. 拉曼光谱在化学中的应用. 沈阳：东北大学出版社，1998
[110] 胡继明. 拉曼光谱在分析化学中的应用进展. 分析化学，2000 第 6 期
[111] 熊光，李灿. 紫外拉曼光谱及其在催化研究中的应用. 光散射学报，2000，12: 71
[112] 聂崇实. FT 拉曼光谱在金属有机化合物表征中的应用. 光散射学报，1998，10: 145
[113] 李灿. 紫外拉曼光谱在催化科学研究中的应用. 第 13 届全国光散射会议大会邀请报告，上海，2005 年 10 月 26 日
[114] 彭红军，周光明，黄成. 拉曼光谱技术在生物体系研究中的应用. 化学通报，2005，68: 1
[115] 刘玉龙，丁硕，阎久胜等. 拉曼散射技术在光合作用研究中的应用. 光散射学报，2004，16: 1
[116] 许以明. 扬州血卟啉衍生物(YHPD)抗癌的分子机理的拉曼光谱研究. 光散射学报，2004，16: 189
[117] 余国韬. 拉曼光谱在医学上的应用. 光散射学报，1996，8: 113; 8: 174
[118] 汪兆平，韩和相，李国华. 拉曼光谱在癌症诊断中的应用. 光散射学报，2000，11: 398
[119] 刘玲. 激光拉曼光谱及其应用进展. 山西大学学报，2001，24: 279
[120] 宫衍香，吕刚，马传涛. 拉曼光谱及其在现代科技中的应用. 现代物理知识. 18 卷 1 期，总 103 期
[121] 张延会，吴良平，孙真荣. 拉曼光谱技术应用进展. 化学教学，2006，32:
[122] 张在宣，刘红林，王剑锋，金永洙. 分布式光纤拉曼散射测温技术的进展. 世界仪表与自动化，2005(1)
[123] 郑楚生等. 含腊翡翠 A 货与 B 货的拉曼光谱鉴别. 矿床地质，1996，15: 133
[124] 苑执中. 拉曼光谱仪检测填充钻石. 中国宝石，1998，2: 53

[125] 张燕，张鹏翔，李茂材，祖恩东，黄守江. 显微拉曼光谱在宝石鉴定中的应用. 光散射学报，1999，11: 7
[126] 刘杜文，郭茂田，梁二军，沈书泊，高国治. 激光拉曼光谱在玉石鉴定中的应用. 光散射学报，1999，11: 194
[127] 李茂材，张燕，张鹏翔，周佩玲. 显微拉曼光谱在珍珠鉴定中的应用. 光散射学报，2000，12: 161
[128] 左健，许存义. 古壁画、陶瓷颜料的拉曼光谱分析.光散射学报，1999，11: 215

第 7 章　光散射光源、检测装置和测量技术

现代典型的光散射谱仪一般是由激发光源(激光器，标准具)、散射光收集处理装置(组合透镜，单色仪，干涉仪，滤波器)、光电转换装置(光电倍增管，电荷耦合器件 CCD)、图谱图像处理装置(电子电路，计算机，光子相关器，图像影像装置)等构成的. 具有稳定波长单色相干光源(激光器)有效地激发散射; 高效率的散射光收集装置(组合透镜)收集散射信号后经单色仪滤去背景杂散信号，经色散分频后送往光电转换装置; 图谱图像处理装置将电信号进行电子信息处理，以信号强度-波数(或者波长)关系给出谱图. 在第 4、5 和 6 章我们分别介绍了瑞利散射，动态光散射，布里渊散射和拉曼散射实验系统. 这一章我们介绍构成上述光散射实验系统的各类激光器，色散装置(包括全息光栅)，干涉滤波器，光电转换装置光电倍增管，电荷耦合器件 CCD 等；介绍受激辐射过程，谱线宽度特性，激光器的谐振腔结构和激光场模组态; 介绍各类激光器包括气体和金属蒸气激光器(氩离子激光器，氪离子激光器，氦氖激光器，二氧化碳激光器，氦镉激光器，准分子激光器)、固体激光器(包括红宝石激光器，钕玻璃激光器，Nd:YAG 激光器，Nd:YVO_3 激光器，半导体激光器，钛宝石激光器)、液体染料激光器、特殊激光器(包括自由电子激光器，自旋反转拉曼激光器，色心激光器)的基本特性和参量，并表列它们的重要参量(输出波长，能量，强度和能级跃迁)以便于查阅; 介绍具有强的色散能力和抑制杂散光本领的光栅和陷波滤波器，单通道的光电倍增管和多通道光电转换装置电荷耦合器件 CCD(也比较 CCD 和硅增强靶,光电二极管阵列，电荷注入器件性能之间的差异和各自特点)；最后介绍光散射的测量组态，波矢依赖关系以及压力、温度下光散射谱的测量装置和技术. 有关本章的评述论文和专著见参考文献[1]~[4]，[7]，[9]，[20]，[28]，[39]，[47]~[50]，[58].

7.1　激光器谐振腔几何和场模组态

7.1.1　受激辐射关系

在第 2 章我们以图 2-7-1 两能级系统的能级图讨论了辐射和吸收过程. 较低的能级 E_1 上，粒子数为 N_1，较高能级 E_1 上粒子数为 N_2. 两个能级上的粒子数满足如下关系:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp[-\Delta E / (kT)] \tag{7.1.1}$$

其中$\Delta E = E_2 - E_1$. 该系统存在三个能量转移过程，即自发辐射，吸收和受激辐射. 自发辐射率等于 AN_2，A 被称为爱因斯坦自发辐射系数; 吸收率等于 $BN_1\rho$，B 是爱因斯坦感应吸收系数，ρ 是辐射强度; 受激辐射率等于 $B'N_2\rho$，B'是爱因斯坦受激辐射系数. 由于吸收，在能级 2 上粒子数增加等于 $BN_1\rho$. 由于这两类辐射，能级 2 上粒子数减少等于 $B'N_2\rho + AN_2$. 达到平衡时，增加的粒子数应等于减少的粒子数.

由第 2 章平衡时

$$A = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B \tag{7.1.2}$$

在能级非简并情形有

$$B' = B \tag{7.1.3}$$

激光发射的过程决定于受激辐射的过程，要求 $B'N_2\rho$大于 $BN_1\rho$，满足粒子数反转的条件 $N_2>N_1$.

一束光通过长度为 l 的样品池后的强度可以表示为

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha l) \tag{7.1.4}$$

其中α 是样品的吸收系数. 如果在频谱范围对吸收系数进行积分，则有

$$\int \alpha \mathrm{d}\nu = \frac{h\nu_0}{c} B(N_1 - N_2) = \frac{c^2}{8\pi\nu_0^2} A(N_1 - N_2) \tag{7.1.5}$$

对于如图 7-1-1 所示的多普勒展开谱，具有线型

$$\alpha = \alpha_0 \exp[-k(\nu - \nu_0)^2] \tag{7.1.6}$$

可以证明

$$\alpha = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{h\nu_0}{c} B \frac{(N_1 - N_2)}{\Delta\nu} = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{c^2}{8\pi\nu_0^2} A \frac{(N_1 - N_2)}{\Delta\nu} \tag{7.1.7}$$

这里$\Delta\nu$是谱峰的半高宽.

当 $N_2>N_1$，由于受激辐射贡献比吸收大，α 成为负值，我们由增益系数 g 代

入式(7.1.4)中$-\alpha$，式(7.1.4) 则成为

$$\frac{I}{I_0}=\exp(gl) \tag{7.1.8}$$

发生光激发辐射，增益必须大于损失 L，即

$$\mathrm{e}^{gl-1}>L \tag{7.1.9}$$

对于小增益情形，式(7.1.9)成为 $gl>L$.

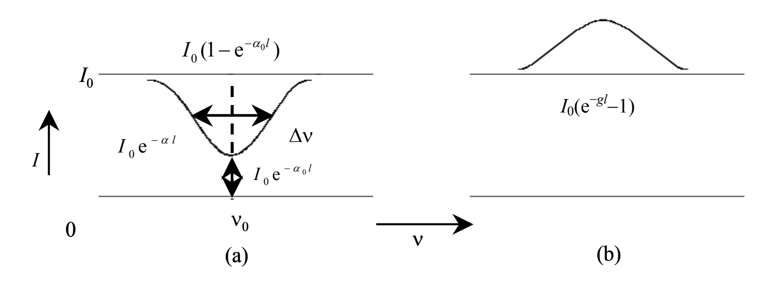


图 7-1-1　(a)多普勒展宽谱，(b)多普勒吸收谱.

所以在带的中心有

$$2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}\frac{h\nu_0}{c}}B\frac{(N_2-N_1)}{\Delta\nu}l>L \tag{7.1.10}$$

也即

$$N_2-N_1>\frac{L}{l}\frac{c}{2h\nu_0}\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}\frac{\Delta\nu}{B} \tag{7.1.11}$$

式(7.1.11)给出了满足激光发射的条件，有关激光原理参阅文献[1], [2].

7.1.2　谱线宽度

原子从高能级向低能级自发辐射具有一定的线宽.线宽除了与原子有限寿命相关外，还和压力、多普勒效应有关. 压力加宽来自原子之间(在气体状态下)的碰撞结果. 多普勒加宽则由于气体原子的速度不同产生不均匀加宽. 在晶体情形缺陷和晶格的不完整性影响辐射频率，因而不同的频率引起了谱线的不均匀加宽[3]. 总的谱线宽度由如下三部分构成:

$$\gamma=\gamma_{\mathrm{N}}+\gamma_{\mathrm{P}}+\gamma_{\mathrm{D}} \tag{7.1.12}$$

γ_N，γ_P和γ_D分别是谱线的自然宽度，压力加宽宽度和多普勒加宽宽度.

1. 自然谱线宽度

从图 7-1-1 所示的较高能级 2 辐射到较低能级 1 的寿命为

$$\gamma_N = \frac{1}{\tau} \propto A \tag{7.1.13}$$

这里 A 是爱因斯坦自发辐射系数. 推广到一般情形，从较高能级 j 发射到较低能级 i 的自然线宽为

$$(\gamma_j)_N = \frac{1}{\tau_j} \propto \sum_i A_{ji} \tag{7.1.14}$$

2. 谱线的压力加宽

原子分子体系的气压越高，它们之间的碰撞次数越多，处在激发态上的原子分子的平均寿命越短，光谱线则展宽.压力引起的谱线宽度为

$$\gamma_P = \gamma_N + 2/\tau_c \tag{7.1.15}$$

$$1/\tau_c = N\sigma(\nu)\nu \tag{7.1.16}$$

其中τ_c是两次碰撞之间的平均时间，N 是单位体积内的原子分子数，$\sigma(\nu)$是频率$\Delta\nu$内的碰撞截面.

3. 多普勒加宽

如果光源和接收器之间具有相对运动时，接收器上接收到的光波频率随光源和接收器间的相对速度而异. 记录的谱线受到非均匀的加宽，这就是多普勒加宽. 图 7-1-2 示出了多普勒谱线加宽示意图.图中显示了相对速度等于 0，大于 0 和小于 0 时谱线的多普勒加宽情形. 相对速度等于 0 时，接收器上记录的光波频率就是激光发出的频率$\nu(=(E_2-E_1)/h)$; 相对速度大于 0 时，记录的光波频率为$\nu(1+v/c)$；相对速度小于 0 时，记录的光波频率为$\nu(1-v/c)$. 按照麦克斯韦方程，速度分布的 z 分量有

$$\mathrm{d}N_z = N\sqrt{\frac{M}{2\pi k_B T}}\exp\left(-\frac{Mv_z^2}{2k_B T}\right)\mathrm{d}v_z \tag{7.1.17}$$

将式(7.1.17)代入麦克斯韦分布，得到多普勒加宽的线宽为

$$\gamma_{\mathrm{D}} = 7.16 \times 10^7 \omega_0 \sqrt{\frac{T}{A}} \tag{7.1.18}$$

其中ω_0是原子的谐振角频率，A 是爱因斯坦自发辐射系数.

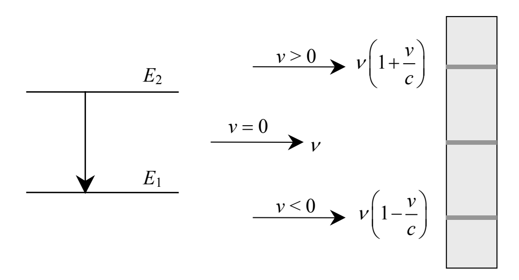


图 7-1-2　多普勒谱线加宽示意图.

7.1.3　场模组态

解矩形腔的麦克斯韦方程,可以得到横向电磁场模,即矩形腔支持横电场(TE)和横磁场(TM). 如图 7-1-3 所示，腔体内的电矢量 E 垂直于腔长方向 z，场组态称 TE，由 E_z= 0 表征; TM 组态由 $H_z = 0$ 表征. 如果电磁场矢量垂直于传播方向，该均匀平面波称作横电磁波(TEM)，存在于自由空间，存在同轴传输线中，但不存在于中空传输线或中空谐振器内. 横向电场 TE 模沿 y 轴偏振, 具有如下的空间分布:

$$E_x = 0 \tag{7.1.19}$$

$$E_y = \sin\frac{p\pi x}{a}\cos\frac{q\pi y}{b}\sin\frac{m\pi z}{c} \tag{7.1.20}$$

$$E_z = 0 \tag{7.1.21}$$

式(7.1.20)说明在平行于 y 方向有 p–1 个节线; 在平行于 x 方向有 q 个节线.

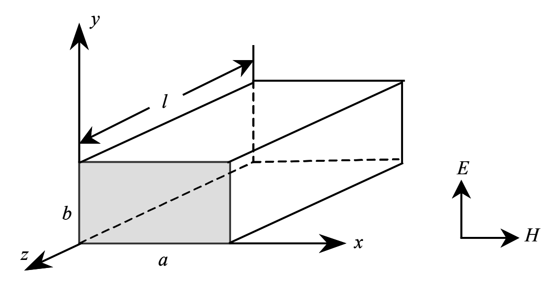


图 7-1-3　矩形腔体的电磁场方位.

TEM 模的电场组态示于图 7-1-4. 那里给出了 TEM_{00}~TEM_{22} 共九种组态. 箭头代表偏振方向，虚线表示节线. 图 7-1-5 是九种组态相应的光强分布示意图.可以看出，TEM_{00} 模没有节线，光强分布均匀，是一种理想的光谱仪的激发光束.但是要选取这一电场模，必须抑制诸如 TEM_{10} 以及其他的高阶模. 这要求在激光器的谐振腔方面进行合理的配置[4].

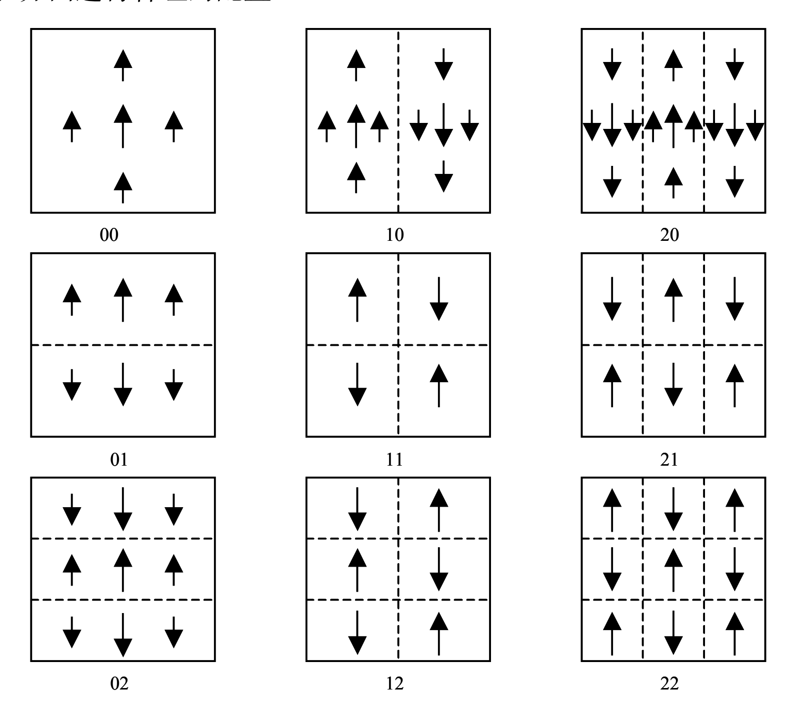


图 7-1-4　TEM 模的电场组态.

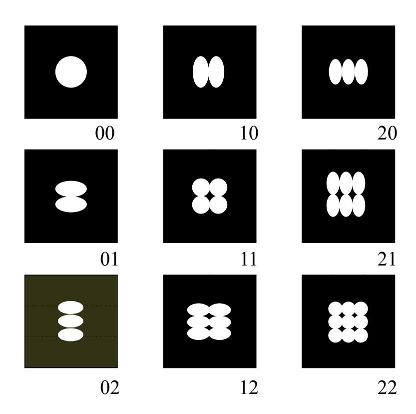


图 7-1-5　TEM 模组态光强分布示意图.

7.1.4　谐振腔几何组态

谐振腔是激光器的核心部分. 图 7-1-6 示出了常见的三类谐振腔: (a)平面镜平行型,(b)球面镜共焦型,(c)球面镜-平面镜组合型. 平面镜平行型谐振腔(图 7-1-6(a))的特点是可以利用所有激发原子进行谐振，然而由于两个镜面要求平行度极高，加之衍射损失大，因此人们不太采用这种组态配置激光器. 球面镜共焦型谐振腔(图 7-1-6(b))在腔长一定的情况下,给出最小可能的模数,衍射损失小. 然而 p,q 模具有较大的空间限度，具有较大的功率损失. 例如在两个球面镜的曲率半径等于 1m，波长等于 632.8 nm 的情形下，为获得 TEM_{00} 模，等离子管的孔径必须限制在 $d=2$ mm. 尽管该谐振腔的衍射损失低,然而这是一个不稳定的光学结构. 一种改进的办法将镜子稍微偏调，即形成近共焦组态，可以获得稳定结构的谐振腔. 但是一般情形下如果要获得 TEM_{00} 模，不主张选用这种组态的谐振腔结构激光器. 球面镜-平面镜组合型谐振腔(图 7-1-6(c))是一种稳定的光学结构.球面镜上获得的模具有大的直径，能方便地聚焦到平面镜的衍射限制点. 这种组态下平面镜的调节不像共焦型那么临界,具有较大的自由度,而且容易获得高度相干输出的 TEM_{00} 模. 实际上大多选用这种组态的谐振腔构成激光器. 其特点是输出稳定，容易调节，模式易于控制[5,6].

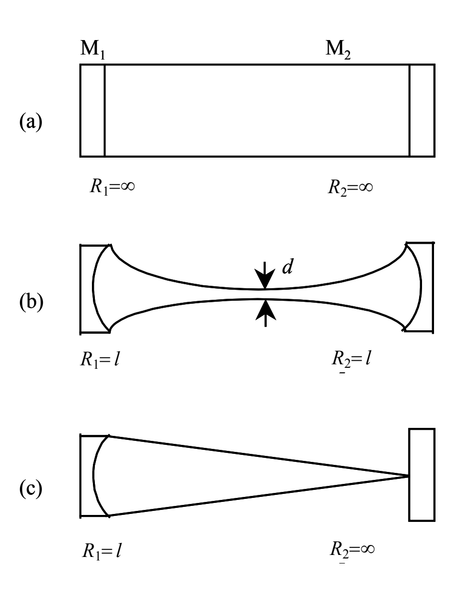


图 7-1-6　激光器谐振腔的几何组态：(a)平面镜平行型，(b)球面镜共焦型，(c)球面镜-平面镜组合型.

7.2 气体、液体和固体激光器

现代光散射谱的测量研究，以功率密度高，相干性和单色性好的激光器，代之早期的汞灯作为激发光源，大大提高了光激发效率.激光技术的发展，在宽的谱范围: 紫外(100~400 nm)，可见(400~750 nm)和红外(750 nm~1 mm)可以选用相关谱线作为光谱仪的激发线. 表 7-2-1 列出了常用的若干气体激光器、液体激光器和固体激光器.光散射谱仪中作为激发光源或者泵浦光源所用到的激光器，主要是气体离子、金属蒸气激光器，固体激光器，准分子激光器以及染料激光器等. 自由电子激光器是通过磁场加速电子产生激光的. 从激光器的基质考虑，自旋反转拉曼激光器和色心激光器均可归入固体激光器一类，前者用的是一类具有自旋反转效应的半导体材料，后者用的是碱卤晶体.然而它们不是常规意义上的半导体激光器.自旋反转拉曼激光器的半导体基质晶体必须在低温和磁场下工作，通过自旋反转效应发射激光; 色心激光器则是碱卤基质晶体通过俘获电子的空位畸变产生弛豫，导致粒子数反转产生激光的. 下面就表列的激光器分别予以介绍.

表 7-2-1 激光器分类

气体和金属蒸气激光器	固 体激光器	液 体激光器	特殊一类激 光 器
氩离子激光器	红宝石激光器	染料激光器	自由电子激光器
氪离子激光器	钕玻璃激光器		自旋反转拉曼激光器
He-Ne 激光器	Nd:YAG 激光器		色心(F 心)激光器
CO_2 激光器	Nd:YVO_4 激光器		
He-Cd 激光器	半导体激光器		
准分子激光器	钛宝石激光器		

7.2.1 气体离子和金属蒸气激光器

气体离子和金属蒸气激光器是波长范围较宽的激发光源[7]. 它们的有源介质是电激发的气体或蒸气. 离子激光器按激发模式和有源介质的性质进行分类，如果由直流电激发，则输出相干连续波; 如果由电流脉冲激发则产生脉冲相干输出. 用作有源离子的稀有气体有 Ar，Ne，Xe 和 Kr 等，金属蒸气则有 Hg，Zn，Cd，Se 以及 Mg 等. 气体离子激光器的结构分布示于图 7-2-1. 其基本原理如下: 在等离子放电管的阳极加上直流电压，管内的稀有气体如 Ar 气发生电离，稀有气体正离子在电场的作用下流向阴极. 设置在等离子放电管两端的高反射镜和输出镜形成谐振腔，在反馈作用下产生振荡，增益不断增加. 当增益超过阈值时，激光从

输出镜输出. 气体激光器的特点是: ①设置在放电管末端的高反镜必须呈布儒斯特角(图 7-2-1 所示的θ_B配置),形成光的全反射,因而激光能量损失最小. 由 tan θ_B= n_d (一般是制备该镜的石英折射率), 得到布儒斯特角等于 55.6°. 实际的配置中采用布儒斯特棱镜, 便于调谐. 在布儒斯特角下入射平面的电场分量没有产生反射, 垂直分量部分反射. 对于垂直分量而言, 这是一个低 Q 系统, 因而输出的激光在入射平面内是完全平面偏振的. ②由于等离子管上加上大电流, 激光管工作时管温升高. 为了不影响激光器的正常工作. 在激光管的外围设置了冷却水管,将大量的耗散热由冷却水带走. ③图 7-2-1 中设置了储气瓶. 当激光器使用一段时间后等离子管中的稀有气体量减少, 气压逐渐下降, 最终不能输出激光. 为维持管内正常压力, 必须适量补充稀有气体. 早期手动充气的激光器(见图), 设置了储气瓶和两个阀连接等离子管, 避免过充稀有气体. 现代生产的激光器, 则设置了自动充气及其显示系统.

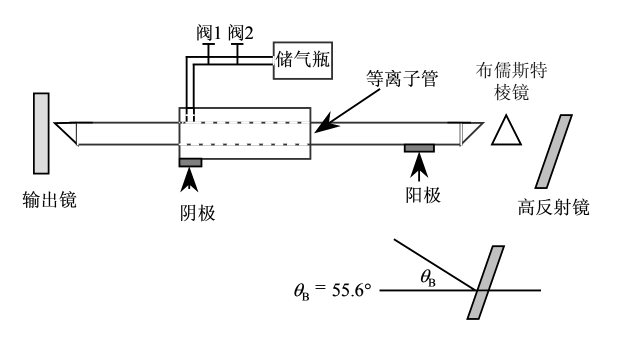


图 7-2-1　气体离子激光器的结构分布图.

1. 氩离子激光器

氩离子激光器是等离子放电管中充以氩气的气体激光器[8~10].该激光器是连续波输出光散射仪器中常用的激发光源.一般的连续波 5W 全线输出的氩离子激光器等离子放电管内的气体压力:0.3 Torr, 放电电压: 240V; 最大放电电流 45 A; 全线输出 5W 下,单线输出的绿光,蓝光达到 2~2.5W. 总的电源消耗功率达到 7kW. 可见 99.9%以上的电能以热能的形式耗散掉, 因此激光器工作时需要用一定压力的水冷却等离子管, 将热量带走. 为了抗离子轰击抗高温, 早期的等离子管是由热解石墨, 氧化铍制作的, 前者强度差易沾污, 后者有毒.现在则由高温陶瓷制作, 寿命更长, 环境气氛更好. 等离子管的几何内径为 3 mm 左右, 管长为 0.6~1m. 为了改善激光器的输出功率, 除了改进放电管外, 还加上轴向磁场(一般为 0.1T). 氩离子激光器的激光输出线如表 7-2-2 所示. 可以看出, 输出线从紫光延伸到红外. 其中两条强线是488 nm 蓝光和514.5 nm绿光. 人们在进行光散射测量时常用这两

条谱线激发. 它们也可以用作染料激光器、钛宝激光器等的泵浦激发线. 放电管中的氩在放电电流很大时，能够形成双离化氩(Ar^{2+}，Ar III)，产生 275nm，300 nm，306 nm，334 nm，351 nm 和 364 nm 的紫外输出. 但是在大电流放电下，输出线的转换效率相当低(约 0.01%). 因此人们常将 488nm 和 514.5nm 两条谱线倍频获得 244 nm 和 257 nm 紫外输出. 近来出现了腔内倍频氩离子激光器,提供连续深紫外输出. 在 244~264.3 nm 之间有几个不同波长的输出，适用于紫外拉曼光谱仪激发. 值得指出，一种小功率空气冷却氩离子激光器，适合小型拉曼光谱仪激发光源之用. 因功耗小可连续工作. 对于 TEM_{00} 模，多线输出功率达 25~300 mW，单线输出功率达 10~100 mW. 也出现了单纵模以及频率可调的小型空冷激光器.

表 7-2-2 氩离子激光器激发线有关参量

颜 色	波长/nm	能量/cm^{-1}	能量/eV	相对强度	跃 迁
紫 光	437.1	22878.0	2.837	弱	$4p^2\ D^0{}_{3/2} \leftrightarrow 3d^2\ D_{3/2}$
紫 光	448.2	22311.4	2.766	弱	$4p^2\ D^0{}_{5/2} \leftrightarrow 3d^2\ D_{5/2}$
紫 光	454.5	22002.2	2.728	弱	$4p^2\ P^0{}_{3/2} \leftrightarrow 4s^2\ P_{3/2}$
蓝紫光	457.9	21838.8	2.707	中等	$4p^2\ S^0{}_{1/2} \leftrightarrow 4s^2\ P_{1/2}$
蓝紫光	465.8	21468.4	2.661	弱	$4p^2\ P^0{}_{1/2} \leftrightarrow 4s^2\ P_{3/2}$
蓝 光	472.7	21155.1	2.623	弱	$4p^2\ D^0{}_{3/2} \leftrightarrow 4s^2\ P_{3/2}$
蓝 光	476.5	20986.4	2.602	中等	$4p^2\ P^0{}_{3/2} \leftrightarrow 4s^2\ P_{1/2}$
蓝 光	488.0	20492.0	2.540	强	$4p^2\ D^0{}_{5/2} \leftrightarrow 4s^2\ P_{3/2}$
蓝绿光	496.5	20141	2.500	中等	$4p^2\ D^0{}_{3/2} \leftrightarrow 4s^2\ P_{1/2}$
绿 光	501.7	19932.2	2.471	弱	$4p^2\ F^0{}_{5/2} \leftrightarrow 3d^2\ D_{3/2}$
绿 光	514.5	19436.3	2.409	强	$4p^4\ D^0{}_{5/2} \leftrightarrow 4s^2\ P_{3/2}$
绿 光	528.7	18914.3	2.345	弱	$4p^4\ D^0{}_{3/2} \leftrightarrow 4s^2\ P_{1/2}$
红外光	1090.0	9174.3	1.137	弱	$4p^2\ P^0{}_{3/2} \leftrightarrow 3d^2\ D_{5/2}$

2. 氪离子激光器

另一类重要的气体激光器是氪离子激光器[11]. 表 7-2-3 给出了该激光器的输出谱线. 可以看出它涉及的波谱范围很宽,从紫外到近红外.该激光器 647 nm 波长强的输出谱线常用作光谱仪的激发光源. 它的紫外输出线用于染料激光器，色心激光器等的泵浦源，它的红光和黄光输出线也用于演示调光场合. 双离化的氪离子(Kr^{2+})能发射三条近紫外谱线. 实验室研究的三离化氪离子(Kr^{3+})已经在 219nm，242 nm 和 266 nm 输出全线功率达 2.5 W 的谱线. 值得提及的是氩离子和氪离子混合的气体激光器，其全线输出功率达到 2~5W.

表 7-2-3　氩离子激光器输出谱线有关参量

颜 色	波长/nm	能量/cm^{-1}	能量/eV	相对强度
紫 外	337.5	29629.6	3.673	弱
紫 外	350.7	28514.3	3.535	弱
紫 外	356.4	28058.4	3.564	弱
紫 光	406.7	24588.1	3.048	弱
紫 光	413.1	24207.2	3.000	弱
紫 光	415.4	24073.2	2.984	弱
蓝紫光	468.0	21367.5	2.649	弱
蓝 光	476.2	20997.6	2.603	弱
蓝 光	482.5	20725.4	2.569	弱
绿 光	520.8	19201.2	2.380	弱
绿 光	530.9	18835.9	2.335	中等
黄 光	568.2	17599.4	2.182	中等
红 光	647.1	15453.6	1.916	强
红 光	676.4	14784.2	1.832	中等
红外光	752.5	13289.0	1.648	中等
红外光	793.1	12608.8	1.563	弱
红外光	799.3	12510.9	1.551	弱

3. 氦-氖激光器

氦-氖激光器是由 1Torr 的氦和 0.1Torr 的氖构成的混合气体作为激光介质，通过直流电或者射频放电产生激光输出的[6]. 其基本过程是:放电使氦原子进入高激发态,它们中许多态衰减成亚稳态 2^3s 和 2^1s. 这两个能态与氖的 $2p^5$ 4s 和 $2p^5$ 5s 态的能量靠近，气体碰撞过程中发生态之间的共振能量转移. 能量的共振转移和高的氦氖比是氦氖激光器输出的关键. 表 7-2-4 给出了氦氖激光器的输出谱线，波长，能量，强度以及能级间的跃迁关系. 氦氖激光器输出的特征谱线是 632.8 nm 红光，还有两条波长为 1.15 μm 和 3.39 μm 的弱红外光. 光散射谱仪的激发线常用的是 632.8 nm 线，它特别适用作小型拉曼光谱仪的激发源. 其输出功率一般在几十毫瓦，也有达到 100mW 甚至更高的功率输出.

表 7-2-4　氦-氖激光器输出谱线有关参量

颜 色	波长	能量/cm^{-1}	能量/eV	相对强度	跃 迁
红 光	6328 Å	15802.7	1.959	强	$2p^5\,5s \leftrightarrow 2p^5\,3p$
红外光	1.15μm	8695.7	1.078	弱	$2p^5\,4s \leftrightarrow 2p^5\,3p$
红外光	3.39μm	2949.9	0.366	弱	$2p^5\,5s \leftrightarrow 2p^5\,4p$

4. 二氧化碳激光器

二氧化碳分子是线性对称的分子．它有三个正则振动模：对称的伸缩振动模，二度简并的弯曲模和不对称的伸缩模．CO_2激光器在近红外发射波长 10.6 μm 的激光．该气体激光器一般是由 CO_2，N_2 和 He 三类气体混合构成的，它们的气压分别为 2Torr，10Torr 和 5Torr 左右．N_2分子和 CO_2分子产生的近共振碰撞增强放电过程．振动激发的N_2分子和处于基态的CO_2分子之间的近共振能量转移使得 CO_2 $|001\rangle$态上的布居数增加，形成粒子数反转而输出激光．He 的加入可以增加 10.6 μm 波长的激光输出功率，这是因为 He 的热传导性能比 CO_2和 N_2的都好，有利于将放电时产生的热量带走．

CO_2 气体激光器和其他气体激光器相比，输出光束线宽窄，相干性好，稳定性好，输出功率高．连续输出达到几十瓦，气动 CO_2激光器的连续输出甚至达到几十万瓦．它的能量转换效率也相当高，达到 30%~40%，远高于氩离子激光器 0.1%的效率．由于该激光器的输出激光是由 CO_2电子基态振动能级之间的跃迁产生的，在 9.1~10.7 μm 范围有着大约 100 个跃迁，由此发展了一种高气压 CO_2激光器，可以在这一波段输出连续可调激光．这些特点使 CO_2 激光器用途较广．例如工业上用以打孔、切割、焊接等，科学、国防上用作通讯、激光同位素分离、激光雷达通讯、激光诱发热核反应等．在光散射领域，CO_2 激光器作为激发光源适用于半导体的电子拉曼散射．

目前已出现了波长在 9.1~10.8 μm 范围可调的 CO_2激光器，以及短脉冲，倍频 CO_2激光器．

5. 氦镉离子激光器

属于金属蒸气离子型激光器的有铜蒸气激光器[12]，氦镉(He-Cd)离子激光器．氦镉激光器的镉离子产生激光辐射，氦气则为辅助气体.氦镉激光器的基本工作原理如下:受到放电的氦原子在电子碰撞下从基态激发到 $2s^1S_0$ 和 $2s^3S_1$ 两个亚稳态．处于基态的镉原子受到激发态氦原子的碰撞而电离，并被激发到激发态 $5s^2\,{}^2D_{3/2}$ $5s^2\,{}^2D_{5/2}$，同时放出部分剩余能量．这两个态分别返回到 $5p^2P^0{}_{1/2}$ 和 $5p^2P^0{}_{3/2}$ 时辐射 325 nm 和 442 nm 两条激光谱线．氦镉激光器 325 nm 和 442 nm 输出谱线的有关

参量示于表 7-2-5.

表 7-2-5　氦镉激光器输出谱线的有关参量

颜 色	波长/nm	能量/cm^{-1}	能量/eV	相对强度	跃　迁
紫 外	325	30769.2	3.814	强	$5s^{2}\,{}^2D_{3/2}\to 5p^2\,P^0_{1/2}$
蓝 光	442	22644.9	2.807	弱	$5s^{2}\,{}^2D_{5/2}\to 5p^2\,P^0_{3/2}$

注：也有报道 He-Ne 激光器输出相当弱的 354 nm 谱线.

为了确保输出功率，氦气的气压保持在 2Torr、放电电流控制在几十毫安左右. 加热 Cd 源的加热器的温度保持在约 200 °C 为好.下面两个经验公式可用于估算该激光器的最佳气压 P 和最佳工作电流 I

$$P = 10/d(\text{Torr}\cdot\text{mm}) \tag{7.2.1}$$

$$I = 40d(\text{mA/mm}) \tag{7.2.2}$$

其中 d 是氦镉激光器放电管的管径.

氦镉离子激光器的 325 nm 输出线常用于紫外拉曼光谱以及荧光光谱的激发谱线，也可以用于电子电路光刻等.

6. 准分子激光器

准分子激光器中“Eximer”是“exited dimmer”的缩写，意思是“受激二聚物”，或者称“受激二分子聚合物”. 一些原子处于激发态时，原子之间出现强的相互作用，形成所谓激发的双原子分子，被称为“准分子”. 这样的分子的寿命较短，由于它的下能级处于自由态或者准自由态，在下能级上的粒子数很少，容易产生上、下能级间的粒子数反转. 这样的系统增益很高，能得到较高的激光输出功率. 由于准分子的寿命短，制成的激光器是脉冲型的. 例如 XeF 准分子激光器是典型的稀有气体和卤族元素置于电子激发气体放电管内形成的. XeF 分子在激发态下是稳定的，当它们跃迁到基态时就很快离解(辐射衰减时间 1~10 ns). 由于这样的离解，基态的粒子数很快耗尽，有可能形成大的粒子数反转. 通过快的电子束触发气体放电(外加几十千伏的高压的激发)，准分子激光器在蓝光或紫外区发出大功率的脉冲输出. 然而与其他的激光亚稳态相比，激发态的寿命很短，因而需要高的泵浦率补充能量，维持激发过程.

形成准分子的原子相当多. 惰性气体和卤族原子，两种惰性气体原子，以及惰性气体原子和碱金属原子均能形成准分子体系. 除了 XeF，还有 ArF，KrF，XeF，KrCl，XeCl，XeBr 等激光器可以作为染料激光器的泵浦源. 常用的准分子激光器有 XeCl[13~16]，KrF[17]等. 根据激光管里充以的两种气体的不同类型，准分子激光器的输出激光波长输出范围为 157~348 nm. 这些激光器可以应用于多个领域. 例

如可以泵浦染料激光器构成紫外拉曼光谱仪的激发光源，可以用于光化学、机械加工、微蚀刻. 准分子激光脉冲淀积制备薄膜等. 据报道用这类激光器通过卫星发射的脉冲透过海水到达水下舰艇，转换成蓝绿光进行光通讯.

7.2.2 固体激光器

1960 年建立在稀土和锕系离子跃迁原理上出现了第一个红宝石激光器[18]. 此后一系列的固体激光器，钕玻璃激光器，掺钕-钇铝石榴石(Nd:YAG) 激光器，半导体激光器，钛宝石激光器，以及二极管泵浦微型激光器等相继出现. 它们在自发和非线性的光散射中得到很好应用. 下面分别予以介绍.

1. 红宝石激光器

红宝石是在 Al_2O_3 中掺 0.05% 重量百分比 Cr_2O_3 形成的.红宝石激光器有两条输出谱线 R_1 和 R_2. 它们的波长、能量、相对强度和能级跃迁示于表 7-2-6. 可以看出，这两条谱线在能量上很接近，只相差 29 cm^{-1}. 它们的线宽相等(=11 cm^{-1})，然而该激光器实际上只有 R_1 这条谱线输出.这是因为 R_1 线的强度是 R_2 的 1.4 倍，它的增益也较大，并且它是红宝石激光器首先达到阈值产生的输出线.再者 $\bar{E}$ 和 $2\bar{A}$ 的能级很靠近，$\bar{E}$ 能级上消耗的粒子可以从 $2\bar{A}$ 能级立即得到补充. 相比之下，R_2 线达不到阈值，不能形成激光输出.

表 7-2-6 红宝石激光器输出谱线的有关参量

	波长/nm	能量/cm^{-1}	能量/eV	相对强度	跃 迁
R_1	694.3	14403	1.785	强	$\bar{E}\rightarrow {}^4A_2$
R_2	692.9	14432.1	1.789	弱	$2\bar{A}\rightarrow {}^4A_2$

红宝石属于三能级系统，其阈值高，不易连续操作，效率较低. 然而由于它发射红光的荧光线宽小，通过法布里-珀罗干涉仪，可饱和吸收染料，或者法布里-珀罗干涉仪与可饱和吸收染料三种方法进行选模，获得相干性好的单横模、单纵模输出.

2. 钕玻璃激光器

钕玻璃激光器的材料是由掺 2%质量百分比的 Nd_2O_3 构成的. 它的基本激发过程如下：粒子从基态 $E_0({}^4I_{9/2})$能级被光泵激发到能量最高的 E_3 能级. 由于 E_3 能级上的粒子寿命较短，通过无辐射跃迁能够到达能量较低的 E_2 $({}^4F_{3/2})$能级. E_2 $({}^4F_{3/2})$能级上的粒子返回到更低的 E_1 $({}^4I_{15/2})$能级，发射 1.06μm 波长的激发光.

钕玻璃激光器属于四能级系统，具有较高的效率. 它的基本参量为：波长

1.06 μm; 线宽 50~100 Å，因而其单色性差，包含的模式多. 常常通过锁模技术获得皮秒超短脉冲输出.

3. 掺钕-钇铝石榴石(Nd^{3+}:YAG)激光器

掺钕-钇铝石榴石(Nd^{3+}:YAG)激光器材料是由基质钇铝石榴石(YAG)中掺入Nd_2O_3形成的. Nd^{3+}约占 Y^{3+}的 1% 左右. YAG 则由两种氧化物 Y_2O_3 和 Al_2O_3 按 3:5 的比例形成的.

由激光器跃迁能级图[19]可知，该激光器的基本激发过程为: 处于基态 E_0 ($^4I_{9/2}$)能级的粒子在光泵激发下，激发到能量最高的 E_3 能级. 处在 E_3 能级上的粒子由于寿命较短，借助无辐射跃迁到达能量较低的 E_2 ($^4F_{3/2}$)能级. 由于 E_2 能级上粒子寿命长，越来越多的粒子积聚在这个能级上，这些粒子不断地从 E_2 能级返回到更低的 E_1 ($^4I_{15/2}$)能级. 这一过程继续进行，当增益超过阈值时发射激光. 该激光器每个泵浦带宽相差 30 nm，输出激光波长为 525 nm，585 nm，750 nm，810 nm，870 nm 和 1064 nm[20]. 表 7-2-7 给出了掺钕-钇铝石榴石(Nd^{+3}:YAG) 激光器输出谱线的有关参量. 由表可知，Nd^{3+}:YAG 激光器共发射 10 条谱线，其中七条都具有相同的初-终态跃迁能级，它们具有很相近的波长.激发最强的是波长为 1064 nm 的谱线.

Nd^{3+}:YAG 激光材料的阈值低，激发效率高，使用寿命长.它是制作连续工作激光器的优良材料.Nd^{3+}:YAG 激光器特别适用于半导体拉曼散射研究的激发光源，以及开展共振拉曼散射的染料激光器的泵浦光源[21].

表 7-2-7　掺钕-钇铝石榴石激光器输出谱线有关参量

波长/nm	能量/cm^{-1}	能量/eV	跃　迁
1059	9442.9	1.171	$^4F_{3/2}\to{}^4I_{11/2}$
1061.3	9422.4	1.168	$^4F_{3/2}\to{}^4I_{11/2}$
1064	9398.5	1.165	$^4F_{3/2}\to{}^4I_{11/2}$
1073.6	9314.5	1.155	$^4F_{3/2}\to{}^4I_{11/2}$
1111.9	8993.6	1.115	$^4F_{3/2}\to{}^4I_{11/2}$
1115.8	8962.2	1.111	$^4F_{3/2}\to{}^4I_{11/2}$
1122.5	8908.7	1.104	$^4F_{3/2}\to{}^4I_{11/2}$
1319	7581.5	0.940	$^4F_{3/2}\to{}^4I_{13/2}$
946	10570.8	1.310	$^4F_{3/2}\to{}^4I_{9/2}$
1883	5310.8	0.658	$^4F_{3/2}\to{}^4I_{15/2}$

Nd^{3+}:YAG 激光器有连续波和脉冲输出两种形式.脉冲激光的重复率从几赫兹

到几百千赫兹.千瓦级大功率的 Nd^{3+}:YAG 激光用于工业材料加工.小功率的激光器常常通过倍频或三倍频处理后以可见光和近紫外光输出用于科学研究.同时在小功率下替代闪光灯作泵浦源，全固体激光器是指二极管泵浦的固体激光器.

还有一些稀土元素 Ho，Er，Tm，Yb 掺杂的 YAG 激光器，又称作 abc 激光器[22]，在液氮温度下输出波长为 2.098 μm 激光激发线. 它们也可用作光散射的激发光源.

4. 二极管泵浦钕掺杂钒酸钇($Nd:YVO_4$)激光器

激光二极管泵浦钕掺杂钒酸钇介质的激光器在 1064 nm 和 1342 nm 输出激光谱线，通过倍频还可以输出 671 nm 谱线[23, 24]. 图 7-2-2 给出了二极管泵浦($Nd:YVO_4$)激光器的激光组态.激光二极管(Diode 1 和 2)通过聚焦透镜和双色镜 M1，M2 泵浦激光晶体 $Nd:YVO_4$. 在共振腔作用下，经 M4 输出 1342 nm 激光，或者借助倍频晶体 BTO 经 M3 输出 671 nm 激光. 在合适的 Nd^{3+}掺杂浓度(0.25%~0.5%)下，激光二极管泵浦($Nd:YVO_4$)激光器的 1064 nm 谱线连续输出达到 25 W，1342 nm 谱线连续输出达到 7W[25,26]. 也有($Nd:GdVO_4$)作为激光介质构成的激光二极管泵浦的固体激光器. 这类激光二极管泵浦($Nd:YVO_4$)的固体小型激光器已经用于傅里叶变换拉曼光谱仪作为激发光源. 由于它在近红外激发，能有效地抑制样品中的荧光，适合于具有荧光效应样品的拉曼光谱测量和研究.

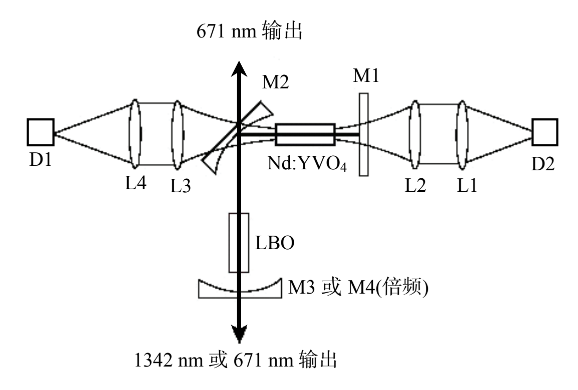


图 7-2-2 二极管泵浦($Nd:YVO_4$)激光器的激光组态和共振器[24].

5. 半导体激光器

半导体激光器是在 pn 结原理基础上制成的. 第一台半导体激光器由砷化镓材料于 1962 年制成. 它在液氮温度输出波长 0.84 μm 的激光. 能产生激光输出的半导体材料相当多，如 GaAs，InSb，GaAlAs，InGaAsP，CdTe，ZnS，SnTe，PbSnTe 等. 输出激光的波长范围很宽(0.33~34 μm). 初期的半导体激光器是由同质结(如 n

型 GaAs 上生长 p 型层，或者 p 型 GaAs 上生长 n 型层)半导体材料制成的，由于它阈值电流大，只能在液氮温度下工作，因而很快为异质结半导体激光器替代. 异质结又可以分为单异质结(一层 n-GaAs，一层 p-GaAs，再加一层 p-$Ga_{1-x}Al_xAs$ 构成)和双异质结(n-GaAs-n^+-$Ga_{1-x}Al_xAs$-p^+-$Ga_{1-x}Al_xAs$-p^+-GaAs). 异质结激光器的阈值电流低，可以制成室温连续工作激光器，同时提高了激光器寿命. 在异质结处的高势垒起到阻止 pn 结区域扩散，增加电子-空穴对数目的作用，从而提高激光器的增益；另外异质层和 GaAs 层之间的折射率差异形成的界面波导则减少损耗. 近来采用 InGaAsP 替代 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 制备半导体激光器，克服了 Al 引起有源区的氧化问题，提高了效率，延长了寿命. 目前半导体激光器的波长范围: 375 nm，405 nm，635 nm，780~980 nm，输出功率: 250 mW 至几 kW.

6. 钛宝石($Ti:Al_2O_3$)激光器

钛宝石激光器将在第 8 章进行详细讨论，这里只简要叙述. 钛宝石是由基质材料蓝宝石(Al_2O_3)掺钛(Ti)形成的[27]. 钛宝石激光器的波长范围: 700~1100 nm. 根据输出脉冲宽度分为皮秒(ps)级和飞秒(fs)级钛宝石激光器. 或者皮秒和飞秒双腔式的混合型钛宝石激光器，通过转换开关选择皮秒输出或者飞秒输出. 借助倍频技术，可以获得超快紫外激光输出. 近来出现宽带可调钛宝石激光器，输出功率达到 1W. 据报道钛宝石快速激光器的脉冲持续期已经达到了 10fs，甚至更短. 这类激光器适用于时间分辨超快光谱学，双光子多光子显微成像，超快光化学和超快生物学等.

7.2.3　液体激光器——染料激光器和染料

染料激光器是采用染料作为泵浦激光激发的介质，从而在某个波长范围输出波长可调的激光[28]. 染料是具有共轭双键的一类有机化合物，占吨(xanthene)染料常常称为若丹明染料. 它的波谱范围从绿光到红光，具有好的光稳定性，是常用的激光染料之一. 图 7-2-3 示出了若丹明的化学结构. 若丹明在 540 nm 具有很强和很宽的单重态之间的吸收，具有相当高的消光系数($\kappa_S = 1.1\times10^5$/mol · cm). 比较广泛受到应用的染料是若丹明 6G，它是荧光很强的染料，较早时候曾用来标记宇航员座舱的海洋着落位置. 另外一种常用的染料是“环形染料”，它能连续调谐使用. 用作染料激光器的泵浦光源有: 脉冲型激光器如氮激光器[29]，准分子激光器[15]，Q 开关 Nd:YAG 激光器[30]，铜激光器[31]，闪光灯[32]，连续波输出的氩离子激光器[33]以及氪离子激光器[34]等. 脉冲激光器提供脉宽 5~20 ns，闪光灯的脉宽为 50~100 ns. 同轴共线的闪光灯激发染料激光器的优点是可以在宽的波谱范围(200 nm 到近红外)用来激发多种激光染料. 同轴共线结构配置(内管通以染料溶液，外管形成闪光灯)使泵源和有源介质之间产生有效耦合. 但是产生的热效应改

变了染料溶液的折射率，降低重复率.氩离子、氪离子激光器泵浦染料激光器具有较宽的波谱范围(从近紫外到近红外)，特别适合光谱学共振拉曼散射的研究.例如一个 4W 输出的氩离子激光束泵浦若丹明染料，染料激光器可以输出 0.8W，波谱的可调范围为 550~650 nm，波长的分辨率达到 0.025 nm，单模染料激光的线宽达到 5 MHz. 用准分子激光或者脉冲 Nd:YAG 激光泵浦染料激光器，可以获得持续期为几纳秒量级的脉冲输出. 脉冲染料激光可以用于光谱学，光化学，超精细图像处理和遥感等领域. 几种染料的波长调谐范围示于表 7-2-8. 激光染料新老两种不同名称列于表 7-2-9，便于对照.

图 7-2-3　若丹明的化学结构.

表 7-2-8　一些激光染料的可调谐波长范围

染料新名称	香豆素 440	香豆素 450	LDS698	LDS 750	奇通红 620	若丹明 590
染料老名称	香豆素 120	香豆素 153	吡啶 1	苯乙烯基 7	硫代若丹明 B	若丹明 6G
调谐范围/nm	417~477	485~627	655~745	720~790	570~670	570~650

表 7-2-9　一些激光染料的新老名称对照

新名	老名	新名	老名	新名	老名
香豆素 440	香豆素 120	香豆素 521	香豆素 334	LSD-722	吡啶 2
香豆素 450	香豆素 2	香豆素 523	香豆素 337	LSD-730	苯乙烯基 6
香豆素 460	香豆素 1	香豆素 535	香豆素 7	LSD-750	苯乙烯基 7
香豆素 478	香豆素 106	香豆素 540	香豆素 6	LSD-751	苯乙烯基 8
香豆素 480	香豆素 102	香豆素 540A	香豆素 153	LSD-798	苯乙烯基 11
香豆素 485	香豆素 152	若丹明 560	若丹明 110	LSD-820	苯乙烯基 9
香豆素 490	香豆素 151	若丹明 590	若丹明 6G	LSD-760	苯乙烯基 10
香豆素 503	香豆素 307	若丹明 610	若丹明 B	硫代若丹明 640	硫代若丹明 101
香豆素 504	香豆素 314	奇通红 620	硫代若丹明 B	哑嗪 720	哑嗪 170
香豆素 515	香豆素 30	若丹明 640	若丹明 101	哑嗪 725	哑嗪 1
香豆素 519	香豆素 343	LSD-698	吡啶 1		

7.3　特殊激光器

7.3.1　自由电子激光器

自由电子激光器(FEL)能在一个宽的频率范围(微波至真空紫外)输出平均功率几 kW，峰值功率千兆瓦的相干共线激光输出. 可调硬 X 射线 FEL 作为第四代光源比非相干的同步辐射高若干个数量级. FEL 涉及相对论电子束在真空中传播，能在其他相干光源不可能达到的频段范围进行连续调谐. 图 7-3-1 给出了 FEL 的示意图[35]. 一束自由电子在有规则交替排列的周期性磁场中行进(该磁场称为摆动器或波动器)，入射辐射和摆动器结合产生拍频波，其干涉图形称为有质动力波. 有质动力波的行进速度比光速小，能够与电子产生同步.这好比一群冲浪者和水波的关系，如果冲浪者保持不动，冲浪者和水波之间的速度差较大，进来的水波只是将冲浪者举起落下; 如果冲浪者利用滑板“抓住水波”，速度上匹配，他们能够从水波获得能量. 和冲浪者推进水波相类似，FEL 选择电子的相位放大该动力波，增加振幅，产生输出辐射.自由电子激光器的研究和受激康普顿和拉曼散射有着重要的关联: 当电子电流足够小时，电子束空间电荷势小于有质动力学势，这时处于康普顿散射范围，当电子电流足够大时，电子束空间电荷势大于有质动力学势，这时处于拉曼散射范围. FEL 的发射波长决定于电子能量和磁场性质，它可以相当容易在工作波长范围进行调节. 常规的激光器的激射介质是束缚电子和伴随的原子核，因而限制了激光性能，而 FEL 的激射介质是自由电子束，多余的热量由电子通过摆动磁体带走，因此它可以在常规激光器达不到的波长下工作，具有特别的光功率，光脉冲和偏振特性. 光脉冲的结构和电子束有关,其偏振特性则由磁场决定. 一些 FEL 能够以一组重复率连续产生光脉冲，另一些 FEL 则具有微脉冲串组成的复宏脉冲结构，微脉冲的寿命为皮秒或者更短时间，宏脉冲内的微脉冲重复率高达吉赫兹(GHz)，宏脉冲的重复率高达几十赫兹.

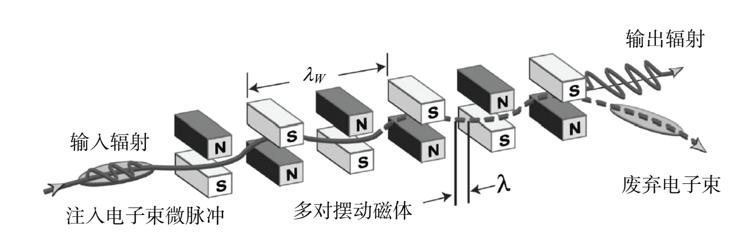


图 7-3-1　自由电子激光器的示意图，排列的磁体是摆动磁体[35].

FEL 的工作波长范围宽：从太赫兹(THz)扩展到紫外波段. 例如加州大学桑塔巴布拉分校具有太赫兹 FEL，法国超 ACO 存储环 FEL(波长 3500~4300 Å)，荷兰、杜克大学、斯坦福大学、凡德比尔大学具有红外 FEL，杜克大学还有紫外 FEL. 过去的二十年，FEL 已经稳定地每年为用户提供几千小时的用户时间. 自由电子激光器技术继续朝超短飞秒脉冲持续期和偏振可选择的方向发展.

2006 年一个新型的螺旋型 OK-5 存储环自由电子激光器将替代 OK-4 型(图 7-3-2). 光学束调管 OK-4 存储环自由电子激光器输出紫外光，并借助内腔康普顿背散射产生γ 射线[37,38]. 紫外光和γ 射线的波长是可调的，这决定于存储电子束的能量和光束调管产生的磁场性质. OK-5 能够产生圆形，椭圆型或者线性偏振光，能够扩展紫外工作，输出波长从 OK-4 的 193 nm 延伸至 150 nm，甚至更短. OK-5 还将γ 射线能量从 OK-4 的 60 MeV 扩展到 160 MeV. FEL 因平均功率高，优异的波长可调谐性和偏振可调性，在凝聚材料科学、化学工程、生物物理科学、医学等领域得到应用. 在凝聚材料研究、生物医学科学研究中，运用这一先进技术在电光，相干量子控制，光子辅助输运，材料和器件物理，非晶材料动力学，分形动力学，纳米结构和纳米晶，生物分子纳米尺度表征，富勒烯，团簇和配合物，自旋子学(spintronics)*，激光医学等材料和领域取得了重要的进展. 例如它可以测量 GaAs-AlGaAs 量子阱的三阶非线性系数和电子弛豫时间. 利用和频产生，研究聚氨酯淀积在玻璃上的键合效应，研究分子间的振动能量转移. 研究量子阱的导带和价带的二阶非线性极化率，激发态的弛豫过程. 研究 Si(111)表面的光压效应，通过时间分辨光发射研究电子带弯曲及其修正. 直接观察孤立气相分子的光离解反应过程，光化学诱发的键破缺，核复合以及光合过程的结构变化. 美国凡德比尔大学研究发现 6.45 μm 波长相当于蛋白质的酰胺 II 吸收带，特别适合研究软组织的切口(约 10μm)引起的损伤效应. 法国超 ACO 存储环 FEL(平均功率 0.1 W，波长 3500~4300 Å)，研究烟酰胺线嘌呤二核苷酸辅酶 NADH 在溶液中的时间分辨荧光衰减；斯坦福大学皮秒自由电子激光中心运用超导直线加速驱动 FEL，产生 1.5~7.0 μm 范围波长可调，频率为 12 MHz 的强皮秒脉冲. 他们将输出 4 μm 的 FEL 和一台输出 760 nm 的钛宝石激光器同步，用于研究小分子、聚合物

---

* 常规的电子器件是靠电荷载流子电子在半导体，例如硅中的输运实现的. 然而物理学家探索电子的自旋(而不是电荷)产生新一代的自旋电子学器件，它比硅芯片及其电路元件体积更小，功能更多，性能更可靠. 它的潜在市场价值估计一年达千亿美元. 所有的自旋电子学的器件的工作机理简述为：信息以特定的自旋取向(朝上或者朝下)存储(写)在自旋里，附着在可动电子上的自旋沿一条电线携带信息，该信息在终端被读出. 传导电子的自旋取向能够保持相当的时间，几十飞秒甚至纳秒. 其间电子动量衰减掉. 自旋电子学的器件特别适用于存储器，磁性传感器，在潜在的量子计算机中电子自旋代表的信息位称作量子位(qubit). 磁电子学(Magnetoelectronics)，自旋电子学(Spin Electronics，Spinelectronics)是以不同的名字代表相同的含义，即不是以它们的电荷，而是以它们的电子自旋在信息电路中起作用.

以及生物系统振动能量的转移、光合成等. 自由电子激光器在同位素分离、等离子体热核聚变、长程高分辨雷达以及加速器中粒子加速方面也有着重要的应用. 超短波长的自由电子激光器是下一代光源的主要组成部分，以产生软、硬 X 射线的相干可调超短脉冲辐射，它在相关领域的研究应用具有相当重要的意义. 有关 FEL 应用研究可参阅文献[39~44].

显然 FEL 的发展扩展了激光光源的前沿.

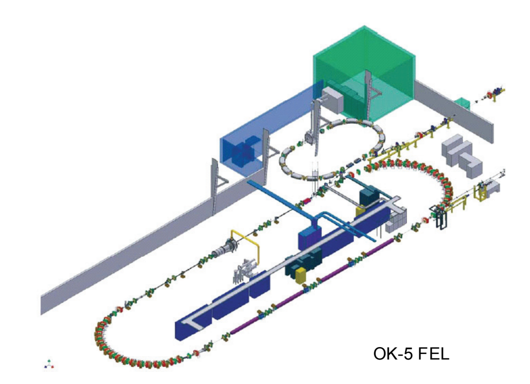


图 7-3-2　OK-5 存储环自由电子激光器的系统图，OK-5 四个分布光学束调管显示在右下方[36].

7.3.2　自旋反转拉曼激光器

自旋反转拉曼激光器是通过 CO，CO_2 或 HF 激光器泵浦激发处于磁场和低温下的半导体晶体(n 型 InSb，InAs，HgCdTe 等)的自旋反转效应辐射激光的[45,46]. 它的基本结构如图 7-3-3 所示. 超导磁场的方向垂直于 CO_2 泵浦激光器激光束的方向. 晶体(半导体，半磁性半导体等)通过激光的激发在磁场和低温下由自旋的反转产生拉曼散射，从而获得朗道能级分裂的能谱特性. 表 7-3-1 列出了自旋反转拉曼激光器采用的相关基质晶体，激光输出波长，输出功率以及采用的相关泵浦激发. 该激光器可作为高分辨率谱仪的一个红外可调激发光源.

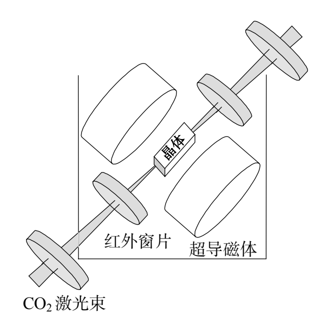


图 7-3-3　自旋反转拉曼激光器示意图.

表 7-3-1 自旋反转拉曼激光器的相关参量

基质晶体	输出波长	最大输出功率	泵浦激光
InSb	9~14.6 μm	1kW(第一斯托克斯分量) 10W(第二斯托克斯分量) 30W(第一反斯托克斯分量)	CO_2 脉冲激光 10.6 μm
InSb	5.2~6 μm	1kW	CO_2 脉冲激光 5.3 μm
InSb	5.2~6.5 μm	连续 1kW(第一斯托克斯分量)	CO 连续，5.2~6.5 μm
InAs	2.98~3.0 μm	大于 200W(第一斯托克斯分量)	HF 脉冲激光 2.9 μm
HgCdTe	9.7~10.2 μm	脉冲 1W(第一斯托克斯分量)	CO_2 脉冲激光 9.52 μm
CdS	4925Å		脉冲染料激光

7.3.3 色心(F 心)激光器

色心(F 心)激光器的基本原理是，晶体中的电子经泵浦后俘获在晶格空位上，通过空位的畸变发生弛豫，相对于“弛豫”的基态产生粒子数反转，辐射激光.

表 7-3-2 色心激光器有关参量

基 质	色 心	波长范围/nm	连续泵浦源
LiF	F_2^+	820~1050	Kr^+
NaF	F_2^+	990~1220	LiF: F_2^+
KF	F_2^+	1220~1500	Nd:YAG
NaCl	F_2^+	1400~1750	Nd:YAG
KCl:Na	$(F_2^+)_A$	1620~1910	Nd:YAG(1.34 μm)
KCl:Li	$(F_2^+)_A$	2000~2500	Nd:YAG(1.34 μm)
KCl:Na	$F_B(II)$	2250~2650	Kr^+
KCl:Li	$F_A(II)$	2500~2900	Kr^+
RbCl:Li	$F_A(II)$	2600~3300	Kr^+

色心激光器的基质材料是碱卤晶体[47]. 这些碱卤晶体作为激光晶体必须工作在液氮温度下，而且晶体还需要通过一些化学过程或者光化学过程予以“复新”. 表 7-3-2 给出了色心激光器的基质材料，输出波长以及采用的相关泵浦源.

7.4　光栅和陷波滤波器

7.4.1　光栅单色仪

常规的色散型拉曼光谱仪常用两块光栅进行串接，形成所谓的双单色仪. 单色仪的功能体现在色散和抑制杂散光本领方面. 一片光栅抑制 10^7 杂散光，双光栅抑制 10^{14} 杂散光. 19 世纪美国约翰-霍普金斯大学的罗兰(H. Rowland)研制了机械刻划光栅. 早期由机械刻划的光栅均匀性差，刻划机产生的周期性的误差、表面的缺陷会引起附加散射，拉曼谱上出现奇异谱线，称作鬼线(ghosts). 如果这种周期性的误差的一个循环近似等于光栅的宽度，这样的鬼线叫做罗兰鬼线. 这使得小于 20 cm^{-1} 的拉曼谱的测量相当困难. 如果扫描具有多个循环的刻划误差，这时出现的鬼线称作莱曼(Lyman)鬼线. 为了降低杂散光减少鬼线，1955 年在刻划光栅中引入了干涉控制技术[48].

1948 年英国加波(D. Gabor)在全息原理基础上，发明和发展了全息摄影术，由此获得了 1971 年诺贝尔物理学奖. 全息光栅是利用激光干涉摄影技术制备的衍射光栅. 两束单色激光(如 Ar^+激光器 488 nm 线)照射在平整的玻璃板(平整度$\lambda/10$)上的光敏涂层，产生了干涉，得到了具有等宽等间隔干涉条纹的光栅. 如果采用相干长度长的单色激光可以获得面积大，条纹清晰等间隔的光栅. 1972 年引入了凹面光栅单色仪，降低杂散光和消灭鬼线[48]. 目前拉曼光谱仪上常用的全息光栅规格为: 600 条/mm，1200 条/mm，2400 条/mm 等. 每毫米条数少的光栅单次扫描的谱范围较宽，但分辨率较低. 现在的拉曼谱仪可根据要求电子切换选用所需光栅.

光栅分为平面型和凹面型两类. 表 7-4-1 和表 7-4-2 分别对平面型和凹面型机械刻划光栅和全息光栅的性能进行了简要的比较[49]. 光栅在光谱仪的单色仪中的驱动分成两类: 一类称作波长驱动，另一类称作波数驱动. 前者是将一个精确的接地导向杆通过一个 4:1 的斜向齿轮连接到数字读出装置，给出读出讯号. 导向杆可以用来驱动正弦棒，这就构成波长驱动光栅，记录的图谱给出强度和波长的线性关系. 如果导向杆驱动余割棒，这就构成波数驱动光栅，记录的拉曼谱图给出散射强度和波数(cm^{-1})的线性关系.

表 7-4-1　平面机械刻划光栅和全息光栅的比较

规格性能	机械刻划型	全息光栅
条数/mm	20~3000	600~6000
工作谱范围	紫外，可见，红外	紫外，可见，近红外
光栅尺寸	所需分辨率确定	所需分辨率确定，尺寸可比机械刻划的大

续表

规格性能	机械刻划型	全息光栅
自由谱范围	相同谱范围下，光栅刻条窄自由谱范围大	光栅刻条可以更细，自由谱范围则更大
效率	在闪耀波长 60%~90%	低于机械刻划型
分辨率	决定于光栅宽度，工作角度，波长	决定于光栅宽度，工作角度，波长，分辨率更高
像差	平行束无像差，非平行束有像差	平行束无像差，非平行束时像差可矫正
光栅涂层	MgF_2(120~200nm)，LiF(100~120nm，怕湿，MgF_2层保护)，SiO_2(>300nm)，Au，Pt(红外，Au 更优)	MgF_2(120~200nm)，LiF(100~120nm，怕湿 MgF_2层保护)，SiO_2(>300nm)，Au，Pt(红外，Au 更优)
激光束功率	不适用于高功率激光束情形	不适用于高功率激光束情形
防护	光栅表面禁止手摸和吹气	光栅表面禁止手摸和吹气

色散型拉曼光谱仪中有时用到第三单色仪. 它将进一步抑制杂散光，尤其能进一步抑制处于激光激发线附近的瑞利散射光，有利于测量低频拉曼谱.

表 7-4-2　凹面机械刻划光栅和全息光栅的比较

规格性能	机械刻划型	I 型 (等效刻划型)	II 型 (像差校正型)	III 型 (共点型)
条数/mm	最高 3600	最高 6000	最高 3600	最高 2000
曲率半径 F 数	有限曲率半径，F 数	具有较宽的选择	具有较宽的选择	具有较宽的选择
光谱的聚焦	罗兰圆	罗兰圆	罗兰圆	复杂的曲线
剩余像差	像散大，二级慧差，球差	具有机械型相同的剩余像差，低噪声高信噪比	像散下降 10 倍，其他像差小，通光量高	3 个波长完全校正像差，其他像差小

7.4.2　陷波滤波器

陷波滤波器(Notch)在小型拉曼光谱仪中可以有效地抑制瑞利散射[50]. 一级陷波滤波器抑制 100 cm^{-1} 以下，两级则抑制 50 cm^{-1}~30 cm^{-1} 以下的瑞利散射谱线. 拉曼光谱中早期采用的全息陷波滤波器称作边沿滤波器，它只在瑞利线的一边具有良好的透光性能. 现在采用的标准陷波滤波器在斯托克斯和反斯托克斯两边均具有优良的透光特性的陷波滤波器. 全息陷波滤波器是由两束激光照射在两块玻璃夹着的双色明胶上形成干涉图样而制成的. 介质陷波滤波器则是交替地淀积介质层形成的. 折射率随膜厚的变化对于全息陷波滤波器呈正弦关系，对于介质陷

波滤波器则呈矩形波关系. 全息陷波滤波器抑制了异常发射带，具有强的抗激光损伤能力. 图 7-4-1 给出了这两种滤波器在 532 nm 的抑制带情形. 显然全息滤波器的抑制特性比较陡削，比介质滤波器的抑制性能强. 通过改变滤波器相对于入射激光的角度，调节滤波器抑制带的位置，能够最佳地抑制瑞利线. 如图 7-4-2 所示，对于氦氖激光器 632.8 nm 的激发线，改变全息陷波滤波器相对于入射激光的角度 10°，其抑制带的中心位置移动约 4 cm^{-1}，相应的光密度有所下降.

全息陷波滤波器的一般技术规格：光学密度大于 4; 可得到的工作波长范围(350~1400 nm); 可选择的标准波长(441.6 nm，457.9 nm，476.5 nm，488 nm，514.5 nm，532 nm，568.2 nm，632.8 nm，647.1 nm，752.5 nm，785 nm，1064.0 nm); 谱带宽度(光学密度为 0.3 之间或 50%传输点间以波数为单位小于 700 cm^{-1}，以纳米为单位小于 20 nm); 谱带边沿宽度(光学密度为 0.3 之间或 50%传输点间以波数为单位小于 300 cm^{-1}，以纳米为单位小于 9 nm.

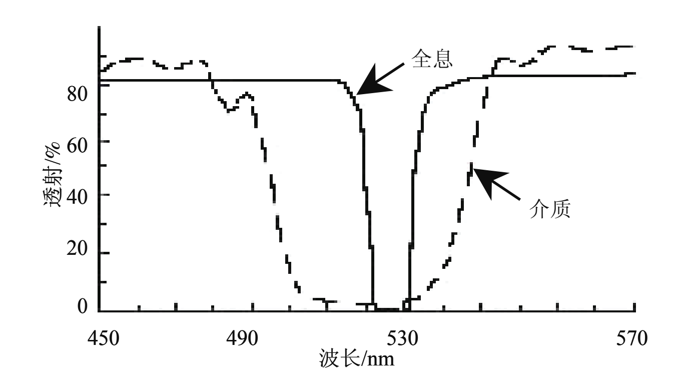


图 7-4-1　全息和介质陷波滤波器 532 nm 抑制带.

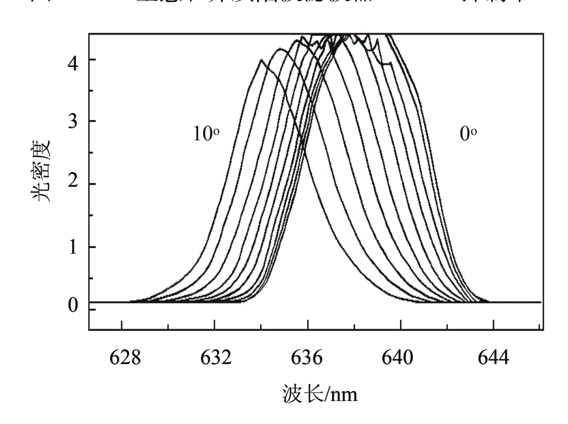


图 7-4-2　不同入射激光角度下全息陷波滤波器的光密度和波长的依赖关系.

7.5　单通道光电倍增管和多通道光电转换器件

用于光散射光谱仪的光电转换装置有两类:一类是单通道的光电倍增管(PMT)，另一类是多通道光电转换器.

7.5.1　光电倍增管

光电倍增管是由光阴极，聚焦电极，阳极以及窗口等组成的.它的倍增过程如下: 从阴极表面发射的电子在行进的路程上受到若干组排列的打拿极的相继加速(前一组比后一组高 90V，打拿极对每个光子的放大率为 10^6~10^7)，阳极将放大了的电子收集起来，通过窗口发射出去. 光阴极是由碱金属或者半导体 GaAsP 等材料制成，窗口材料则由硼硅玻璃，石英，蓝宝石以及氟化镁(MgF_2)制成.

光电倍增管的早期代表产品是 ITTFW130，现在大多采用 GaAsP 光阴极，或者多碱光阴极产品，从而提高了量子转换效率和频率响应. 代表性的 PMT 如美国无线电公司生产的 RCA C31034，以及日本生产的 Hamamatsu 928. 光电倍增管的其他产品还有 R943-02，R300，9789QB，9558B 等.

光电倍增管在可见光波段内是最灵敏的探测器，它比光电二极管的灵敏度高得多.光电倍增管属于单通道探测器，要求扫描系统对微阵列上的样品进行空间定位，通过改变电压可以很方便地改变光电倍增管的灵敏度. 光电倍增管的灵敏度在红外及近红外波长范围内降低得很快，所以它们的用途主要限制在可见光波长范围内.光电倍增管通过半导体致冷器可以将管冷却温度维持在−20°C. 暗电流控制在不超过 10 个光子计数. 脉冲的上升时间 1 ns，增益达到 10^6~10^8. GaAsP 光阴极的光电倍增管(VPM-164s)量子效率(在 500 nm 测量)约达到 35%，暗噪声即暗电流光子计数达到 1~2 个光子数，频响范围 145~700 nm.

7.5.2　多通道光电转换器件(SIT, PDA, CID, CCD)

多通道阵列光电转换器包括硅增强靶(SIT)，光电二极管阵列(PDA)，电荷注入器件(CID)以及电荷耦合器件(CCD).

1. 硅光二极管-硅增强靶

硅光二极管-硅增强靶(SIT)的基本原理是热激发从 Si 晶格释放的电子，在正向偏置下允许电流流动，反向偏置下形成非传导的耗尽层. 具有足够能量的紫外和可见光入射下，在耗尽层中产生附加的空穴和电子载流子. 这些载流子的电导率与辐射功率呈正比. 硅光电二极管的特点是灵敏度高，可以进行门控. 缺点是线性响应差，具有光照老化效应和滞后效应.

2. 光电二极管阵列

光电二极管线性阵列(PDA)包含数百个光二极管，每个二极管捕捉光子，由此测量总的光能量和曝光时间的变化关系，它不是如光电倍增管那样测量瞬时的光强. 其基本过程是: 阵列中每个光二极管是反向偏置的,它如一个电容器可以存储电荷. 光照前二极管由晶体管控制完全充电，一旦二极管阵列受到光照即在硅中产生电荷载流子，它们与极性相反的存贮电荷结合产生中和. 失去的电荷量和光强呈正比. 二极管充电电流正比于光强，重新充电的讯号被送到放大器放大并进行数字处理. 该阵列可以相继读出输出讯号. 光电二极管阵列响应线性好,动态范围大，光照滞后效应小，可用于拉曼光谱，吸收光谱，荧光光谱测量. 缺点是分辨率不够好，暗噪声较高，积分时间长时容易饱和，另外还必须配备快速数据存储系统等.

3. 电荷注入器件

电荷注入器件(CID)是 1973 年由美国通用电气公司发明的. 它是由两个并排的电极构成的. 其中的一个电极加上偏置电压后在其附近形成一个势阱，当入射光子处于感应区,产生的一对电子-空穴对被吸引到这个势阱中,并保持在那里. 光照后 n 型 Si 电荷存储区的存储电荷从一个电极转移到第二个电极，测量第二个电极上存储电荷的变化引起的势的变化. 这一变化正比于存储电荷量，即正比于积分光通量. 通过重复的积累电荷的读出改善信噪比.

4. 电荷耦合器件

多通道电荷耦合器件(CCD)是在 1970 年首先由贝尔实验室波依耳和斯密司发明的[51]. 1989 年它用于拉曼光谱仪[48]. CCD 工作原理如下(图 7-5-2): 光照后电荷载流子沿着电极下的一列势阱转移到低电容的读出二极管上. 电荷通道感应的电压变化正比于电荷量而将信息记录下来. 与 CID 相比，CCD 具有宽的光谱响应范围，低的读出噪声，大的电压动态范围.

CCD 分为正向光照和背向光照两类，后者与前者相比，信噪比提高一个数量级，检测本领提高数十倍.

CCD 的主要特性表现在下列方面: ①像元的尺寸和 x-y 轴方向的像元数目：像元尺寸小则分辨率高，然而灵敏度低，分析时的读出速度小，因而需要综合考虑; ②动态范围：这是与 CCD 阱的容量、读出噪声有关.假如读出噪声为 5 个电子，阱的容量为 90 万个电子，则最大动态范围为 18 万，大约 17.5 比特(bit); ③暗电荷: 暗电荷和暗电流是指热产生电荷噪声. 它和信号混杂在一起,增加了背景电平. 增加总噪声以及减小动态范围. 为了减小暗电流，CCD 芯片必须置于低温液氮下.

暗电流是从硅内部，硅表面，硅-二氧化硅界面产生的，其中主要来自硅表面. 为降低暗电荷出现一种称作多重钉扎相 MPP(multi-pinned phase)的 CCD,在电极下面采取专门的植入技术和一种不同相的时钟方案，使得 CCD 积分期间不收集表面电荷.这样的方案获得的 EEV-CCD 的暗电流降低两个数量级；④CCD 总噪声为 $N_T = [N_R^2 + N_D^2 + N_{ph}^2]^{1/2}$，其中 N_R 是 CCD 的读出噪声，读出速度和扫描速度越快，读出噪声越大. N_D 是 CCD 暗电荷噪声，降低 CCD 芯片的温度则暗电荷噪声下降. N_{ph} 是信号有关的光子发射噪声，来自测量信号的通量的统计涨落；⑤光谱响应范围：紫外到近红外(220 nm~1.7 μm)；当配用于紫外拉曼光谱仪时，可以选购紫外增强液氮冷却型 CCD. ⑥量子效率：CCD 在宽的谱响应下具有高的量子效率. 图 7-5-1 给出了背照射下 Si 和 InGaAs 检测器量子效率的响应曲线. Si CCD 的波长响应范围 200~1100 nm. 当波长较长时，光子能量小于硅的带隙，对于入射光子硅是透明的. III-V 族半导体铟砷化镓具有较低的带隙,能够吸收近红外光. 由图 7-5-1 可知，InGaAs 阵列检测器适合于 0.9~1.7 μm 波段的检测.

一种全耗尽背照射 p 沟道 CCD 探测器的截面结构示于图 7-5-2. 该 CCD 是在高阻 n 型硅衬底上制备的(电阻率 10 kΩ· cm，光感应区的厚度 200~300 μm). 在门电极的正下方掩埋了 p 沟道. 衬底加偏置电压可以完全独立地耗尽衬底，减小电荷载流子的横向扩散,而这种扩散是在激发光产生的载流子从产生点向 CCD 收集阱输运期间出现的现象. 这种结构的 CCD 改善了近红外的响应，如图 7-5-3 给出的响应曲线(样品是三相 p 沟道 CCD，像元(pixels)尺寸 15 μm×15 μm，厚度 280μm，芯片由 800×1980 像元组成)，减小了“花边”效应(当入射光的吸收长度超过 CCD 的厚度时出现的). 采用 p 沟道的结构是为了增强抗辐照能力，避免质子引起的位移损伤和门绝缘离化损伤[54,55]，因而特别适用于宇宙空间的光电探测. 对于近红外光和 F 数小的照相机存在的聚焦深度问题可以采取调大入射光线角度办法加长收集光子在硅中通光路径，因而增加吸收予以解决. 值得指出，由于像元小，CCD 不适用于通常的色散型光谱仪. 为提高 CCD 检测灵敏度，在讯号读出前，几个检测单元上的电荷汇聚到一个检测单元上，然而灵敏度的提高伴随着分辨率有所下降. 光讯号的累积是对芯片进行的，不是在读出以后对存储器完成的，只需对累积讯号的像元进行一次读出操作，从而降低了每个像元的读出噪声. CCD 对微弱信号的放大功能不及光电倍增管，需要附加放大系统将信号放大才能达到光电倍增管的灵敏度范围的上限. CCD 探测器受到实际数值孔径的限制，不易检测低亮度背景下的微弱信号. 然而由于具有内置式扫描功能，能在高亮度背景下检测讯号.

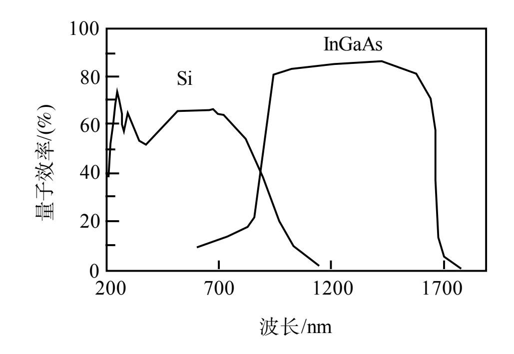


图 7-5-1　背照射 Si 和 InGaAs 检测器的量子效率[52].

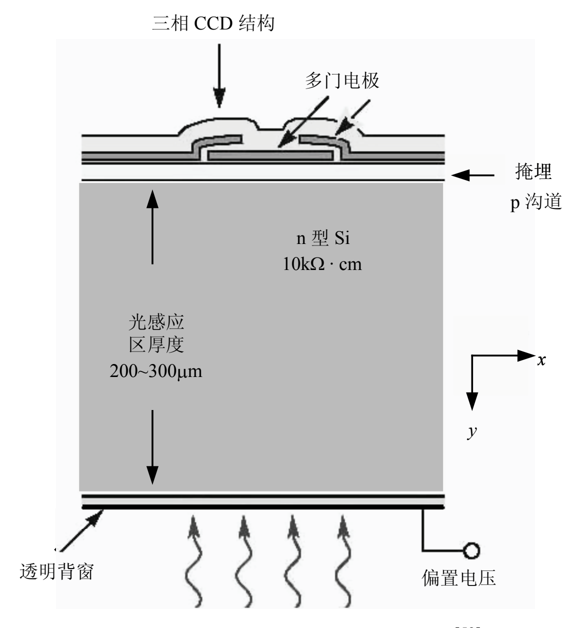


图 7-5-2　三相 p 沟道 CCD 截面结构[53].

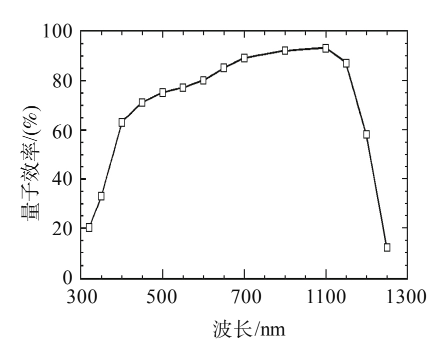


图 7-5-3　三相 p 沟道 CCD 的量子效率.

CCD 在数码摄像处理相关的拉曼光谱仪，荧光光谱仪，天体测量研究等方面具有广泛的应用前景.

7.6 光散射组态和压力温度下散射谱测量

7.6.1 光散射的组态和波矢关系

光散射的组态一般可以分为三类，即正(前)向散射、直角散射和背向散射.它们的几何散射组态和波矢关系示于图 7-6-1. 其中左列给出了入射光和散射光之间的几何关系；中间一列给出了入射光和散射光的行进方向和偏振方向四者之间的关系；右列给出了入射，散射和激发波矢之间的守恒关系.

图 7-6-1(a)左图显示正(前)向散射的几何组态，散射角(散射光与入射光之间的夹角)θ远小于 90° (一般小于 5°). 正向散射可以研究极化声子(或者称极化激元，电磁激元)在小角度下的色散关系，即能量-波矢关系. 运用正向散射测量时，必须注意入射光不能直接进入单色仪，否则将烧坏光电倍增管. 为此图中在入射光进入单色仪以前设置了一块很小的反射镜 M，它将入射光反射掉只让散射光进入单色仪. 分图(a)中间图给出了 $x(zz)x$ 表示，它代表 z 轴偏振的入射光沿 x 轴方向行进，产生的散射光在 z 方向偏振沿 x 轴方向行进. 由于在极化声子色散关系的测量时，散射角很小($<5^o$)，收集的散射光基本上来自以 x 轴为轴线的锥体环空间的贡献. 分图(a)右图是正向散射下入射波矢，散射波矢和元激发(例如声子，磁振子等)波矢之间的守恒关系. 显然在进行正向散射测量时，入射光完全透过样品，因而要求样品必须是透明的，通光性要好.

图 7-6-1(b)左图描述了$\theta=90^o$ 的直角散射. 一般测量透明晶体的拉曼谱采用直角散射配置为好. 入射光在照射样品形成散射柱后，与散射光收集方向呈直角离开了散射区，致使记录的散射谱的背景很小，图谱清晰信噪比高；分图(b)中间图表示入射光沿 x 方向行进，入射光和散射光的偏振方向均沿 z 方向，散射光的收集方向是沿与 x 轴方向呈 90° 的 y 轴方向；分图(b)的右图给出了与正向散射组态情形类似的入射光波矢，散射光波矢和元激发波矢之间的波矢守恒关系.

图 7-6-1(c)代表了背向散射情形. 这是适用于不透明样品的测量配置. 激光照射在不透明样品上，不同的激光波长具有不同的透射深度形成散射体积，例如氩离子激光器 488 nm 蓝光照射硅片，其透入深度约为 570 nm(不同激光波长透入 Si，Ge 的深度不同，详见 11-7-1 节)；分图(c)的中间图给出了入射光沿 x 轴的反方向 $-x$ 方向入射，入射光和散射光的偏振方向均沿 z 方向，散射光是沿 x 轴方向收集，说明入射光和散射光的收集呈 180° 几何关系. 分图(c)的右图给出了入射光、散射光和元激发波矢间的守恒关系. 激发波矢的绝对值等于入射和散射波矢的绝对值

相加，方向则沿入射波矢方向. 与正向散射、直角散射的元激发波矢相比，背向散射的元激发波矢的绝对值最大.

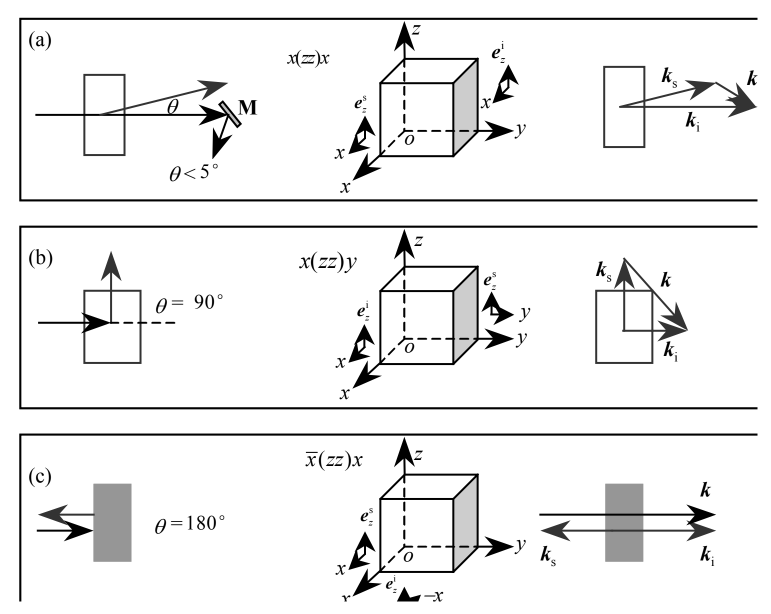
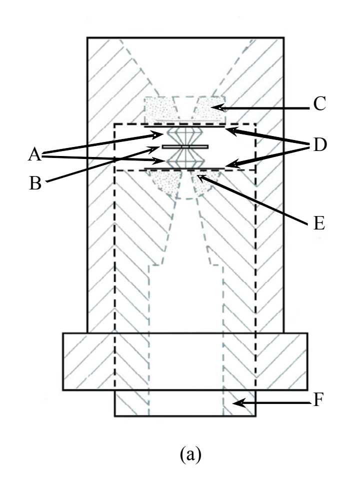


图 7-6-1　光散射的散射几何散射组态和波矢守恒关系：(a)正(前)向散射，(b)直角散射，(c)背向散射，其中 $\boldsymbol{e}_z^{\mathrm{i}}$ 和 $\boldsymbol{e}_z^{\mathrm{s}}$ 分别表示入射光沿 z 轴方向的单位偏振矢量和散射光沿 z 轴方向的单位偏振矢量，$\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}$，$\boldsymbol{k}_{\mathrm{s}}$ 和 $\boldsymbol{k}$ 分别是入射光、散射光和元激发的波矢.

7.6.2　压力下光散射谱的测量

金刚石顶锥压力包是研究 X 射线，拉曼光谱，红外光谱，荧光光谱，紫外光谱等压力效应的适用装置.其装置结构示于图 7-6-2.其中(a)是金刚石顶锥压力包内部结构，(b)顶视图，(c)侧视图. 分图(a)显示一对截顶 II 型金刚石 A 粘结在硬质钢活塞 F 上，保持金刚石面平行，阻止旋转. 托住金刚石的活塞中间开了锥形孔，以便更多的散射光射出金刚石进入光谱仪. 固体或者液体放置在金刚石之间直径为 0.6 mm 的垫圈 B 上，C 是碳化硼硬质合金半柱体，D 是金刚石连到活塞的锆垫片，E 是碳化钨硬质合金半柱体. 硬质钢活塞 F 可在硬质钢柱体上滑动，挤压金刚石施压待测样品. 这一对金刚石的作用有两个：一是成为压力的传输介质，二是为样品提供通光窗口(样品保持在它们中间). 硬质钢柱体紧密地配合压力包的钢体 K. 压板 J，G 通过杠杆臂 L 连接到标定弹簧 I 上. 通过调节螺杆 H，借助弹簧牵动压板 J，G，使得活塞移动调节压力.



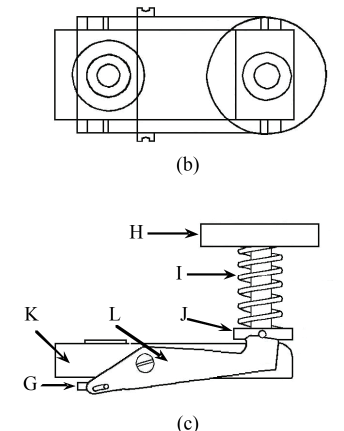


图 7-6-2　金刚石顶锥压力包装置结构：(a)内部结构，(b)顶视图，(c)侧视图.
A 一对截顶 II 型金刚石，B 垫圈，C，E 碳化硼硬质合金半柱体，
D 锆垫片，F 硬质钢活塞，H 调节螺杆，I 标定弹簧，J 和 G 压板，
L 杠杆臂，K 压力包钢体.

金刚石压力包中采用的金刚石一般选用宝石级 II 型金刚石，这是因为它的性能稳定，抗腐蚀性好，在 200~1800 cm^{-1} 以及紫外~224 nm 是透明的. 这样的压力包提供的压力范围达到兆巴量级. 最近合成的超纯单晶金刚石顶锥，克服了由于它内部包含杂质产生的荧光影响弱信号的测量的问题，有利于新的振动激发的测量[56]. 压力的标定是通过表 7-2-6 所示的红宝石 R_1 线(694.3 nm)的频移和压力间的线性依赖关系实现的.

7.6.3　高低温下光散射谱测量

利用光散射研究相变时，除了上节讨论的压力效应外，必须测量研究材料的温度效应，即在高温或者低温下测量样品的光散射谱. 低温光散射谱的测量在液氮(77K)或者液氦(4K)装置中，通过电子装置逐点改变温度，在温度达到平衡时进行测量. 它们的窗口均是由石英片构成的，一是透光性能好，二是隔热保温效果好，三是石英本身的散射谱单一稳定容易扣除. 当进行液氦的测量时，低温装置由双层结构组成: 靠近样品这一内层是液氦，外层是液氮保护层，使得样品所处位置的温度较长时间不因为温度梯度大而不容易稳定. 低温变温装置有现成产品可购买.

高温光散射谱的测量需要在高温光学炉中完成.中等高温光学炉不难制备，特高温的光学炉则需要特殊的设计加工.特高温光学炉对研究氧化物的高温相变(例如 $LiNbO_3$ 1360°C 附近的顺电-铁电相变)、高温熔体的拉曼谱现场测量、多组元氧

化物体系高温动力学过程等是必不可少的装置. Kashio 等人对硅酸盐矿渣结构的拉曼光谱进行了研究[57]. 在配置脉冲激光光源，时间分辨探测技术和光学高温炉的基础上，Bush 完成了略高于 1800 °C 的高温变温拉曼光谱测试装置，对硅酸盐玻璃材料的熔体进行了拉曼超高温测量的研究[58].

对于透明样品一般采用直角散射组态进行高低温的测量，对于不透明的样品除了采用背散射组态进行测量外，常常采用图 7-6-3 所示的掠角散射组态进行测量.这里θ角度取 $0<\theta<90^{\circ}$ 范围.必须注意，在第 6 章 6. 2 节所介绍的珀托表示的散射组态 $x(zz)y$ 中表示的入射场 x 方向，散射场 y 方向，在掠角散射组态中不再沿主轴 x，y 方向，测量到的拉曼模具有混合型偏振特征. 例如当$\theta=45^{\circ}$，入射光和散射光的偏振方向仍保持在 z 方向时，入射场的方向为 $x+y$，散射场的方向为 $x-y$，因而光散射组态成为一个混合组态 $x+y(z\,z)x-y$.

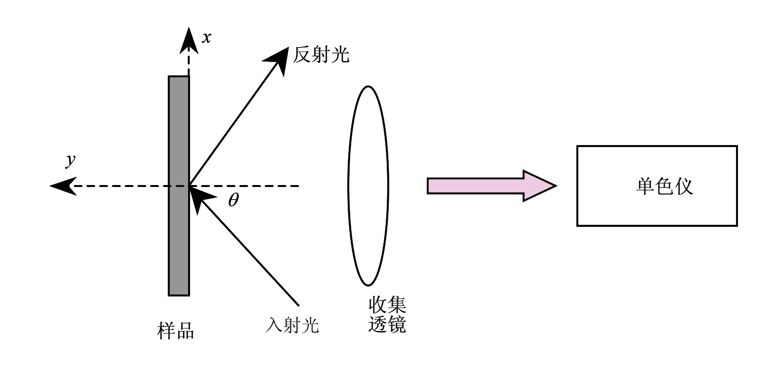


图 7-6-3　掠角散射几何组态.

参　考　文　献

[1]　Barnes F S，Laser Theory. New York: IEEE Press，1972
[2]　Yariv A. Introduction to Optical Electronics. 2nd ed. New York: Rinehart Winston Press，1976
[3]　Thorne A A，Spectrophysics. London: Chapman and Hall Press，1974
[4]　Kaminov I P，Siegman A E. Laser Devices and Applications. New York: IEEE Press，1973
[5]　Fox A G，Li T. Bell System Tech J，1961，40: 453
[6]　Boyd G D，Gordon J P. Bell System Tech J，1961，40: 489
[7]　Beck R，Englisch W，Gurs K. Table of Laser Lines in Gases and Vapors. Berlin: Springer-Verlag，1974
[8]　Dunn M H，Ross J N. Prog Quant Elec，1976，4: 233
[9]　Bridges W B，Chester A N. Handbook of Lasers. Pressley R J.Cleveland: Chemical Rubber Co. 1971
[10]　Peterson A B. Proc. CLEO '92，Technical Digest 7. paper CTUH10，Anaheim，CA，May，1990
[11]　Julien C，Hirlimann C. J Raman Spectroscopy，1980，9: 62
[12]　Hargrove R S，Kan T. IEEE J Quantum Electron QE，1977，13: 28D
[13]　Bos F. Appl Optics，1981，20: 3553
[14]　Uchino O，Mizunami T，Maeda M，Miyazoe Y. Appl Phys，1979，19: 35

[15] Telle H，Huffer W，Basting D. Optics Commun，1981，38: 402
[16] Cassard P，Corkum P B，Alcock A. J. Appl Phys，1981，25: 17
[17] Tomin V I，Alcock A J，Sarjeant W J，Leopold K E. Optics Commun，1978，26: 396
[18] Maiman T H. Nature，1960，187: 493
[19] Geusic J E，Marcos H M，Van Uitert L G. Appl Phys Lett，1964，182: 4
[20] Snitzer E，Young C G. Laser. Levine A K. New York: Marcel Dekker，1968
[21] Guthals D M，Nibler J W. Optics Commun，1979，29: 322
[22] Doehler J，Solin S A. Rev Sci Instrum，1972，43: 1189
[23] Tucker A W，Birnbaum M，Fincher C L，Erler J W. J Appl Phys，1977，48: 4907
[24] Ogilvy H，Withford M J，Dekker P，Piper J A. Optics Express，2003，11: 2411
[25] Chen Y F，Huang T M，Liao C C，Lan Y P，Wang S C. IEEE Phot Tech Letters，1999，11: 1241
[26] Lieto，A D，Minguzzi P，Pirastu A，Sanguinetti S，Magni V. Appl Phys B，2002，75: 463
[27] Nisoli M，Silvestri S D，Svelto O，Szipocs R，Ferencz K，Spielmann C，Sartania S，Krausz F. Opt Lett，1997，22: 522
[28] Schafer F P. Dye Laser. New York: Springer-Verlag，1973
[29] Pierce B M，Birge R R. IEEE Quantum Electron QE，1982，18: 1164
[30] Hartig W. Optics Commun，1978，27: 447
[31] Hargrove R S，Kan T. IEEE J. Quantum Electron，1977，13: 28D
[32] Marling J B，Hawley J H，Liston E M，Grant W B. Appl Optics，1974，13: 2317
[33] Tuccio S A，Drexhage K H，Reynolds G A. Optics Commun，1973，7: 248
[34] Leduc M，Weisbuch C. Optics Commun，1978，26: 78
[35] Freund H P，Neil G R. Proc IEEE，1999，87: 782
[36] Busch M. Photochemistry and Photobiology，2005，81: 731
[37] Litvinenko V N，Burnham B，Emamian M，et al. Phys Rev Lett，1997，78: 4569
[38] Litvinenko V L，Park S H，Pinayev I V，Wu Y. Nucl Instrum Methods. Phys Res A，2001，470: 66
[39] National Research Council Report of the Committee on Free Electron Lasers National Academy，Washington，DC. 1994
[40] Colson W B，Johnson E D，Kelley M J，Schwettman H A. Putting free-electron lasers to work. Physics Today，2002，55: 35
[41] Feder T. Duke Beams Hard Gamma Rays，Soft X-rays. Physics Today，2002，55: 26
[42] Proceedings of the THz-Bridge Workshop. J Biol Phys，issues 2 and 3，2003
[43] Edwards G S，Austin R H，Carroll F E，et al. Rev Sci Instruments，2003，74: 3207
[44] Weller H R，Ahmed M W. The HIcS Facility: a free electron laser generated gamma-ray beam for research in nuclear physics. Modern Phys Lett A，2003，18: 1569
[45] Mooradian A，Brueck S R J，Blum F A. Appl Phys Lett，1971，17: 481
[46] Patel C K N，Shaw E D. Phys Rev B，1971，3: 1279
[47] Mollenaur L F. Asynopsis of color center lasers and empirical data on laser color centers. CRC Laser Handbook. Cleveland: Chem Rubber Pub，1983
[48] Adar F，Dejhaye M，DaSilva E. Evolution of Instrumentation for Detection of the Raman Effect as Driven by Available Technologies and by Developing Applications Waters Symposium，Pittcon，2003
[49] Hayat G S. Handbook of Diffraction Gratings Ruled and Holographic. I S. A. Jobin-Yvon，France
[50] Owen H. Volume Phase Holographic Optical Elements in Handbook of Vibrational Spectroscopy. Vol 1. Eds-in-Chief Chalmers J M，Griffiths P R. Chichester: Wiley，2002
[51] Boyle W S，Smith G E. Charge coupled semiconductor devices，Bell System Tech J，1970，49: 587
[52] Adar F，Atzenis S，Gilchrist J R，Goldstone L，Noonan J. Optoelectrons World. 2002
[53] Holland S E，Groom D E，Palaio N P，Stover R J，Wei M. IEEE Trans Elec Dev，2003，50: 225

[54] Spratt J P, Passenheim B C, Leadon R E. in 1997 IEEE Radiation Effects Data Workshop, Held in conjunction with IEEE Nuclear and Space Radiation Effects Conf. NSREC Snowmass，Workshop Record，1997
[55] Saks N S，Killiany J M，Reid P R，Baker W D. IEEE Trans Nucl Sci，1979，26: 5074
[56] Goncharov A F，Hemley R J，Mao H K，Shu J. Phys Rev Lett，1998，80: 101
[57] Kashio S，Iguchi Y，et al. Science，1980，20: 251
[58] 蒋国昌，尤静林等. 光谱学及光谱分析，2000，20: 206

第 8 章　超快过程和非线性拉曼散射

超快光谱学已经成为物理学、化学、生物学等学科中十分活跃的研究领域. 超短激光脉冲能够用来观察和控制实时化学反应和生物反应的中间过程和结构，监测溶液或气相的瞬态化学种类，探测属于 10~100fs 时域的分子或晶格结构中原子的核运动. 已经发展的阿秒脉冲技术则能够对激发态原子核和分子的束缚电子的运动(10~1000 as)时域进行探测和研究. 本章我们在简要的介绍超快脉冲及其技术的历史发展基础上，较详细讨论超快光谱学中相当重要的非线性拉曼光谱学，也称相干拉曼光谱学. 从红宝石激光器出现，借助重要的脉冲调 Q，锁模和压缩技术，超快过程经历并实现了纳秒($1\text{ns} = 10^{-9}\text{s}$)、皮秒($1\text{ps} = 10^{-12}\text{s}$)、飞秒($1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$)和阿秒($1\text{as} = 10^{-18}\text{s}$)的发展过程. 理论上已经论证能够实现仄秒($1\text{zs} = 10^{-21}\text{s}$)超快过程. 第 4 和第 5 章我们介绍了非线性瑞利散射、米散射以及非线性受激布里渊散射，本章则讲述多光子参与的非线性拉曼散射，它们包括泵浦束、探测束有关的时间分辨拉曼光谱，三光子过程的受激拉曼光谱(SRS)，包括受激拉曼增益光谱(SRGS)，受激拉曼损失光谱(SRLS)即反拉曼效应(IRS)，光声拉曼光谱(PARS)，四光子过程的相干反斯托克斯拉曼光谱(CARS)，相干反斯托克斯拉曼椭偏(CARE)，ASTERISK 技术，拉曼感应克尔效应光谱(RIKES)，光学外差拉曼感应克尔效应(OHD-RIKES)，相干反斯托克斯拉曼散射显微镜包括 F-CARS，P-CARS，E-CARS 和 C-CARS 以及时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射显微镜(T-CARS). 我们将介绍这些非线性拉曼散射的基本过程，实验技术和散射谱的特点. 有关本章的评述论文和专著见参考文献[49], [52], [68], [71], [87], [104], [113], [121], [132], [135]~[137].

8.1　激光脉冲超快过程

8.1.1　超快过程的历史发展

1960 年，第一台激光器——红宝石激光器问世[1]为超快过程的研究打开了门户. 1961 年，调 Q 技术在红宝石激光器上首次实现了脉冲宽度为几十纳秒的短激光脉冲输出[2]，激光脉冲的脉宽甚至被缩短到 10 纳秒[3]. 调 Q 技术所能得到的脉冲宽度只能达到纳秒级，这是由于受到激光器腔长的限制($2L/c$，L 为激光器谐振腔长度，c 是光速). 1964 年发展的相位锁定技术，将激光器各自独立振荡的多纵模形成时间有序，锁模技术首次在氦氖激光器上实现主动锁模的纳秒级激光脉冲

输出[4]. 两年后，在钕玻璃激光器上首次实现皮秒级的激光脉冲输出[5]. 20 世纪 60 年代中期，红宝石激光锁模和钕玻璃激光锁模的发展，开始了皮秒时域的皮秒现象研究. 1976 年在宽带可调染料激光介质体系运用可饱和染料吸收体首次实现了亚皮秒的超短激光脉冲输出[6].

20 世纪 80 年代，超快光谱学发生了革命性的变化. 对撞脉冲锁模(CPM)的概念引入了染料激光器，皮秒激光脉冲被压缩到了飞秒(fs)时域，产生了 100 fs 的脉冲[7]. 紧接着出现 30 fs 的脉冲[8]. 这是由一个环形激光器与染料放大器链相耦合，工作在 620 nm 波长获得的[9]. 克尔(Kerr)门技术的出现促进了超快光谱学包括超快荧光光谱学的发展[10]. 啁啾脉冲压缩技术的运用又将脉冲宽度压缩到 20 fs[11]乃至 6 fs[12]. 特别值得指出，超快过程的发展中钛宝石激光器担负着十分重要的角色. 钛宝石材料是超短脉冲振荡器和放大器的重要增益介质，它能够在 800 nm 输出脉宽 4~5 fs 的超快脉冲. 在近红外频区能实现 20 亚飞秒输出的材料则有 Cr^{4+}:YAG[13]，Cr^{3+}:LiSAF[14]，Cr^{4+}：镁橄榄石(Mg_2SiO_4)[15]. 让我们比较和估算一下飞秒激光器的能量密度: 一束大约 20 fs 脉宽的飞秒激光产生 1J 的能量，这种激光聚焦的峰值能流达到 10^{20}W/cm^2.

借助非线性光学效应有关的快饱和锁模技术，发展了飞秒自锁模固体激光器，由此为超快脉冲技术商用化提供了新的契机[16]. 钛宝石激光器能够产生 4~5 fs 宽度的脉冲，甚至在实验上观察到 0.25 fs 宽度的脉冲列[17,18]. 荧光上转换技术充分利用超短脉冲的时间分辨特性获得飞秒量级的时间分辨荧光光谱，在研究强荧光材料如聚合物、有机物、生物等材料的激发态的动力学过程，中间过程和结构特征方面发挥其特长[19]. 固体飞秒激光器因具有输出激光脉冲窄、功率高、波长可调谐范围宽、体积小、寿命长、操作维护方便等优点，很快被广泛应用于相关研究领域. 在飞秒时域超快技术研究的基础上，人们对更短时间尺度，被称作阿秒的超快脉冲进行了研究并取得了成功[17,20~23]. 图 8-1-1 示出了金属管内的氖原子受到飞秒激光的照射后发射的超快 X 射线脉冲照片[22]. 阿秒脉冲的获得主要有两种途径. 一种是由高能量的飞秒脉冲通过原子气体，脉冲和气体电子发生作用产生超紫外和 X 射线输出，这些高次谐波的结合产生阿秒脉冲列. 第二种技术是由斯坦福大学的哈里斯(Harris)和德克萨斯大学的索库洛夫(Sokolov)发展的. 受激拉曼散射调制气体样品导致了相干边带，产生超短(亚飞秒)激光脉冲. 探测分子或晶格结构原子的核运动的时域为 10~100fs，而激发态原子核和分子的束缚电子的运动涉及更快的时域(10~1000as). 八十年代末期，加州理工学院的泽维尔(Zewail)采用飞秒脉冲技术观察了原子位移，这些位移诱发的弱束缚价电子的光学性质的变化，通过可见光探针进行了测量. 然而在复杂的体系，为精确测定原子的运动，需要借助于图 8-1-1 照片所示的阿秒级超快 X 射线脉冲测定和研究靠近原子核附近的芯电子运动才得以完成.

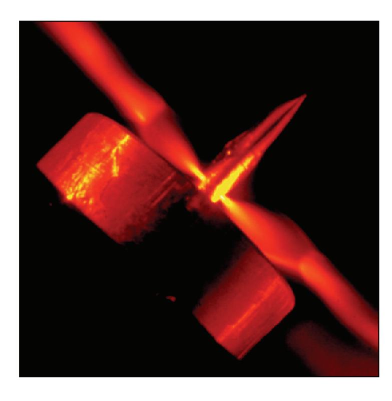


图 8-1-1　金属管内的氖原子受到飞秒激光的照射发射的超快 X 射线脉冲[22].

当采用太瓦(10^{12}W)的激光激发时，实现了亚阿秒(10^{-19}s)的超短脉冲输出．理论上已经证明，如果用拍瓦(10^{15}W)的激光激发时，能够产生仄秒(zeptosecond，10^{-21}s)和亚仄秒(subzeptosecond，10^{-22}s)的激光脉冲[24]．这些脉冲是在圆偏振高强激光场的激励下通过超相对论电子辐射产生的．其特点基本上属于同步辐射，是所有辐射电子在激励激光场下的受迫同步．这样的同步束是具有如下时间尺度的巨电磁脉冲

$$\Delta t \approx 1/\left(2\omega_{\mathrm{i}}\gamma^{3}\right) \tag{8.1.1}$$

其中γ是电子的相对论因子．当用拍瓦激光激发时，γ达到 64；由入射波长和频率的关系$\lambda_{\mathrm{i}}=(2\pi c)/\omega_{\mathrm{i}}$，$\lambda_{\mathrm{i}}$达到 1 μm，因此$\Delta t\approx 10^{-21}$s．这样的系统称为激光子(lasetron)．它可以实现将一个固体粒子或者一条亚波长截面的导线放置在超高能量激光器的焦平面上．

8.1.2　超快过程的重要技术——脉冲调 Q 锁模和压缩

所谓调Q就是指调节激光器的Q值的技术．在激光器泵浦的初期，把谐振腔的Q值调得很低，使激光器暂时不满足振荡条件，在泵浦脉冲的激励下获得很高的粒子数密度时，再迅速调大谐振腔的Q值，此时反转粒子数密度远大于阈值反转粒子数密度，激光振荡迅速建立并达到很高的峰值功率，同时反转粒子数迅速被耗尽，脉冲很快结束，这样就获得了具有窄脉冲宽度和大峰值功率的激光脉冲．利用调Q技术能够建立纳秒脉冲的输出．

锁模(mode locking)是激光器产生超短脉冲的重要技术．激光器光腔内存在多种模式的激光脉冲，当这些模式相互间的相位实现相长干涉时才产生激光超短脉冲或称锁模脉冲输出．锁模一般分为两类：一类是主动锁模，另一类是被动锁模．

前者是从外部向激光器输入信号周期性地调制激光器的增益或损耗，达到锁模；后者则采用饱和吸收器(例如一片薄的半导体膜)，利用其非线性吸收达到锁定相对相位，产生超短脉冲输出. 现代的飞秒激光脉冲则采用了“自锁模”技术，即由激光介质中瞬时形成的非线性克尔透镜效应获得的. 这一效应属于被动锁模的范畴. 它的简单原理是，高的激光峰值光通量(10^{11}W/cm^2)，足以将每次通过增益介质(激光棒)的光束会聚，激光介质的折射率随光强变化的非线性特性形成了克尔透镜，它将光模在时间和空间上进行耦合，并在对相位进行锁定的同时，使激光脉冲获得比连续背景更高的增益，达到了短脉冲激光输出. 钛宝石是八十年代以来产生超短脉冲的优异激光介质. 它是增益谱带宽(700~1100 nm，中心波长800 nm)、散射截面大、增益高、热稳定性好的固体激光器材料.

脉冲压缩技术是克服材料折射率随波长变化引起的色散效应采取的措施. 如果啁啾是线性的，则色散容易矫正. 然而大部分光学放大器的制作材料会产生高阶效应，当脉冲宽度增加时很难予以控制，需通过脉冲压缩技术解决. 脉冲压缩技术具有四种基本方法(图 8-1-2): 第一种(a)是平行光栅对压缩器[25]. 它让光束的长波长部分比短波长部分通过更长的光程. 这样倒转了材料的色散效应，成为脉冲放大器链的光栅延伸器. 这种压缩器在适当的间隔引入了负色散，其结构紧凑，但光损失大(接近 50%)，而且会引入高阶色散. 第二种(b)是棱镜对压缩器[26]. 基本原理与光栅对类似，但是引入的负色散比前述的光栅型的小. 假如当两个棱镜之间的间距足够大时，材料的正色散能够通过将一个棱镜移入和移出光路获得平衡. 棱镜的顶角切割成中心波长的偏离最小，而入射角呈布儒斯特角，使得线性偏振的菲涅耳(Fresnel)反射损失最小，整个光腔系统几乎没有什么损失. 值得指出，光栅对压缩器和棱镜对压缩器引入了符号相反的三阶色散分量，如果两者一起使用可以抵消色散的高阶分量项[27]. 第三种(c)是比较现代的双啁啾镜(DCM)压缩器[28]. 如图所示，布拉格镜是由交替的 SiO_2 和 TiO_2 涂层构成的，涂层的折射率呈台阶状变化. 这样的结构引入了负色散关系. 镜的正面好比透射光栅产生部分反射光，而镜的背面产生布拉格反射. 为了消除震荡效应，将高折射率层的厚度做成锥形，镜子的正面涂有宽带抗反射层. 例如采用了 25 个折射率台阶，其中 5 个 Ar 涂层，20 个用作镜子. 净效应相当于具有反常色散的一个镜子. 然而由于它的效应较弱. 需要大量的反射. 为此在激光振荡器中用了许多这样的镜子[29~32]. 由于双啁啾镜压缩器不能对色散进行调节，必须按标准进行制作和精确地剪裁，并需由离子束溅射技术制造，因而价格相当昂贵，使用尚不够广泛. 第四种(d)是采用新技术的微机械形变镜压缩器. 除了带宽限制脉冲外，有源器件如液晶调制器，声光调制器，机械形变镜(M2)等均能用来产生复杂的波形[33~35]. 机械形变镜的基本思想是通过静电力使光学元件的反射表面产生形变，从而达到压缩脉冲的目的[36,37]. 镜子是由悬浮在电极阵列上方的镀金氮化硅膜构成的. 加在电极之间的电势使该镜

膜和激励器之间产生吸引作用导致镜子表面形变，表面的偏差引起入射在镜面各部分的入射光行进不同的距离. 光束由衍射光栅色散到该镜后，镜面形变引起谱分量的相对相移，也即每个波长分量的相对相位可以通过改变形变镜表面的形状得到调节. 这些形变镜(例如液晶调制器)使得相移呈平滑变化的函数而具有色散可调性的优点，加上制造价格相对便宜，是受欢迎的脉冲压缩技术. 它已经用到了 15 fs 放大器脉冲的压缩和相位校正之中[38].

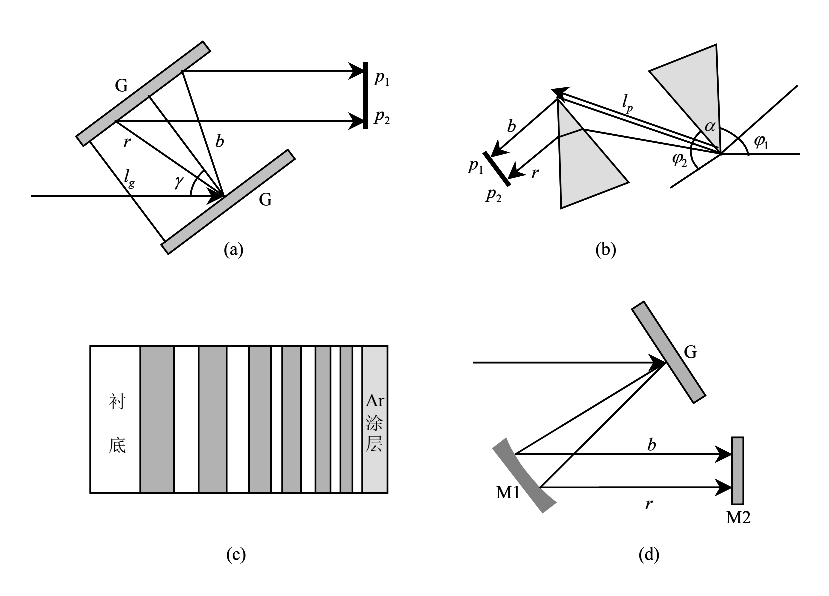


图 8-1-2　脉冲压缩器示意图: (a)光栅对型，(b)棱镜对型，(c)双啁啾镜型，(d)微机械形变镜型. G 光栅，*r* 代表长波长光路，*b* 代表短波长光路.

8.1.3　超快过程的应用

超快脉冲过程在物理、化学、生物等领域得到广泛应用. 在低维纳米结构材料(纳米颗粒，量子阱、量子线和量子点，纳米线、纳米棒)，薄膜超晶格材料的光学过程，尺寸效应，应力效应等方面的研究获得新的信息. 皮秒时间分辨电子束衍射技术能进行有效的表面效应研究，例如研究铅(110)表面的熔化效应[39]；飞秒激光脉冲用于材料的薄膜沉积，超快 X 射线衍射研究半导体、金属、有机膜在强激光照射下的晶格膨胀等[40]，飞秒荧光技术用于研究半导体纳米颗粒的激发态动力学行为[41]. 许多化学和生物反应过程发生在皮秒和飞秒时域，可见谱和红外谱得不到化学反应中间产物空间原子结构的信息，皮秒研究离解反应，如获得 CF_2I_2 和 $Fe(CO)_5$ 稀有反应中间产物及其空间结构；飞秒红外脉冲的瞬态光谱给出

了化学键破坏和形成的信息. 飞秒化学可以检测常规光谱技术测不到的短寿命中间产物. 1980~1990 年间出现了新的研究领域“飞秒化学”和“飞秒生物学”. 利用飞秒超快脉冲能够研究化学反应分子动力学; 泵浦脉冲将分子激发到第一激发态，分子受到周期比分子有关的振荡周期短的激光脉冲激发出现的相干波包在分子激发态位阱中振荡,分子因而分裂为两类碎片: 基团或两种离子. 探测脉冲将分子激发到第三激发态，发射荧光回到基态. 由此获得整个荧光和探测脉冲延迟时间的函数关系[42]. 飞秒荧光光谱仪利用超快激光脉冲测量化学键的收缩和扩张、质子的传递与电子的转移、分子的解离、反应的中间产物、络合物的形成速度、角度和态分布，研究强荧光聚合物的激发态的动力学过程[19]. 加州理工大学的泽维尔(Zewail)因在飞秒激光研究化学反应过程取得的突出贡献，获得了 1998 年诺贝尔化学奖. “飞秒生物学” 利用飞秒脉冲研究生物影像，多光子吸收共焦影像给出了生物或细胞空间分布图像. 近红外飞秒脉冲与紫外线相比，对细胞的损伤小.显微镜聚焦的三次谐波发生的三光子显微镜研究黏膜和细胞的分泌[43]，飞秒激光的光学相干 X 射线断层摄影术在生物医学影像研究达到了微米分辨率[44]. 生物影像的多光子吸收，DNA 的碎片适合于质谱测量，切割技术的应用给出清洁的边缘，因为被激光照射处的材料不是被熔化而是形成了等离子体. 飞秒超快脉冲已经在许多凝聚相分子包括蛋白质中观察到振动量子拍频[45]. 在这些复杂的体系，量子拍频能够提供独特的机会测定化学和生物反应的相关势.

8.2　非线性(相干)拉曼散射

8.2.1　光学非线性过程

入射场与介质作用下，介质的极化可以表示为

$$\boldsymbol{P}=\varepsilon_0(\boldsymbol{\chi}^{(1)}\boldsymbol{E}+\boldsymbol{\chi}^{(2)}\boldsymbol{EE}+\boldsymbol{\chi}^{(3)}\boldsymbol{EEE}+\cdots) \tag{8.2.1}$$

这里 ε_0 是真空介电常量. 式(8.2.1)右边的第一项是对极化起主要贡献的线性项. 右边第二项以后的项是非线性项. 当入射场不太强时，例如用连续波输出的氩离子激光器的强输出线 488 nm 或者 514.5 nm 作为激发线，极化的贡献主要来自场强的一次项. 极化率张量 $\boldsymbol{\chi}^{(1)}$ 称为线性极化率张量. 当入射场的场强较大时 $E>10^9$V/m[46]，例如一个巨脉冲激光照射在介质上，极化主要来自场强的二次以上的高次项的贡献. 式(8.2.1)右边第二、第三项中 $\boldsymbol{\chi}^{(2)}$ 和 $\boldsymbol{\chi}^{(3)}$ 被分别称为非线性的二阶和三阶极化率张量. 第二项涉及三光子参与的三波混频，包括谐波发生(倍频)以及和频发生，第三项涉及四光子参与的四波混频(FWM)，包括三次谐波发生(THG)，相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)以及非线性折射.

非线性极化也可以表示为如下形式

$$\boldsymbol{P}=\alpha\boldsymbol{E}+\beta\boldsymbol{E}^2+\gamma\boldsymbol{E}^3 \tag{8.2.2}$$

式中α是与自发拉曼散射有关的线性极化率，β和γ是非线性极化率. 对于中心对称的晶体,电场E改变方向时,也改变了极化P的方向,因此$\beta\equiv 0$. 表 8-2-1 对式(8.2.2)中出现的极化率α，β和γ 进行了比较.

表 8-2-1　极化率α，β 和γ 的比较

极化率类型	光子过程	张量和分量	涉及的光学过程
α	双光子过程	二阶张量，9 个分量(最多具有 6 个独立分量)	自发拉曼散射(线性拉曼散射)
β(第一超极化率)	三光子过程	三阶张量，27 个分量(最多具有 10 个独立分量)	三波混频(包括二次谐波发生 $2\omega_{\text{I}}$，和频发生，第一超瑞利散射$\omega_{\text{s}}=2\omega_{\text{I}}$
γ(第二超极化率)	四光子过程	四阶张量，81 个分量	四波混频(包括三次谐波发生 $3\omega_{\text{I}}$，第二超瑞利散射$\omega_{\text{s}}=3\omega_{\text{I}}$，相干反斯托克斯拉曼散射，超拉曼散射 $3\omega_{\text{I}}\pm\omega_{\text{R}}$)，饱和吸收，双光子吸收，非线性折射，时间分辨瞬态光栅光谱等.

注: ω_{I}，ω_{s}和ω_{R}分别是入射光、散射光频率和介质的共振角频率.

8.2.2　非线性(相干)拉曼散射过程和分类

线性极化率张量$\chi^{(1)}$(或者线性极化率α)相应的拉曼过程属于线性拉曼散射，或者称为自发拉曼散射. 入射场较弱的非相干自发拉曼散射的情形，入射激光光子感应了偶极跃迁. 入射光子转换到拉曼散射光子的能量转换效率低($<10^{-8}$). 而且由于这一过程是自发散射过程，散射光分布在整个空间 4π立体角内，弱的散射信号往往受到散射频率处荧光的影响难以分辨. 频谱的分辨率受光谱仪的限制，对于色散型的拉曼光谱仪，当双单色仪的入口狭缝减小时，减少了进入单色仪的散射光通光量，限制了检测灵敏度.

二阶和三阶极化率张量$\chi^{(2)}$和$\chi^{(3)}$(或者非线性极化率β和γ)相应的拉曼散射过程属于非线性(相干)拉曼散射过程. 相干拉曼散射给出的是相干衍射限束，具有强的抑制背景辐射，抑制荧光或热辐射能力，高的散射光子收集效率，因而入射光子转换到拉曼散射光子的能量转换效率较高($<10^{-5}$).

表 8-2-2 给出了非线性(相干)拉曼散射的分类. 其中给出了非线性(相干)拉曼散射的各种类型以及多少光子参与散射过程.

表 8-2-2　非线性(相干)拉曼散射的分类

光子过程	非线性(相干)拉曼散射类型
三光子受激拉曼光谱	时间分辨拉曼光谱(纳秒，皮秒，飞秒)
	泵浦-探测瞬态光谱仪
	受激拉曼增益光谱，$\omega_{泵浦}>\omega_{探测}$
	受激拉曼损失光谱-反拉曼效应(IRS)，$\omega_{泵浦}<\omega_{探测}$
	光声拉曼光谱(PARS)
	三光子激发超拉曼散射
四光子相干拉曼光谱	四光子激发超拉曼散射
	相干反斯托克斯拉曼光谱(CARS)
	相干反斯托克斯拉曼椭偏谱(CARE)
	相干拉曼 ASTERISK 技术
	拉曼感应克尔效应光谱(RIKES)
	光学外差拉曼感应克尔效应(OHD-RIKES)
	时间分辨瞬态光栅光谱
	相干反斯托克斯拉曼散射显微镜(F-CARS，P-CARS，E-CARS，C-CARS)
	时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射显微镜(T-CARS)
五光子相干拉曼光谱	泵浦-相干反斯托克斯时间分辨拉曼光谱

8.3　纳秒，皮秒时间分辨拉曼光谱

第 6 章我们介绍了拉曼散射系统共振拉曼散射谱仪和傅里叶变换(FT)拉曼光谱仪具有优越的抑制荧光的本领. 前者是将入射光波长调谐到待测材料的电子吸收限，引起拉曼信号的共振增强，达到了抑制荧光的目的. 后者采用近红外入射激光避开电子激发，加入干涉仪检测器，从而避免了荧光. 但是近红外激发的 FT 拉曼光谱仪存在的问题是灵敏度和信噪比低；不少材料的荧光很强，往往还出现红外光照射下的分解现象；一些有机材料和溶液出现自吸收，严重地畸变散射谱，造成定量分析的困难. 因此一种采用脉冲激光的时间分辨拉曼光谱应运而生. 快速脉冲激光和时间分辨技术使得拉曼光子能够从宽的荧光背景中攫取出来. 这是因为拉曼相互作用时间是瞬时的，而荧光发射在统计上相当慢(慢几个数量级). 当检测器采用门控装置，只在激光脉冲照射期间检测散射光子(或者发射光子)、收集所有的拉曼光子，抑制了绝大部分荧光. 时间分辨光谱实际上是超快脉冲过程的重要应用，它涉及宽的光谱学领域. 除了超快荧光和吸收光谱、紫外激发瞬态吸收光谱等以外，时间分辨拉曼光谱构成了一类相当重要的超快(包括纳秒、皮秒、飞秒)光谱学. 不少物理化学生物过程处在纳秒皮秒飞秒的时间尺度，时间分辨拉曼光谱在探测研究这些瞬态过程上显示了独到的长处. 能够研究电子和振动弛豫过程、光化学过程、短寿命的瞬态过程以及给出化学反应中短寿命中间产物的分

子结构，弥补了瞬态吸收光谱的电子吸收谱宽，不利于分析光化学反应中化学键和分子几何的变化，不能给出中间产物的分子结构变化，时间分辨电子光谱不能提供这方面信息的不足之处. 还可以研究与环境有关的光化学过程. 例如 ClO 和 O 的初级光碎片的成对复合，产生二氧化氯 OClO 的复合是凝聚环境中 OClO 的反应动力学的中心分量，同样对于一氧化二氯 ClOCl 也观察到类似的现象，表明初级光产物的成对复合对凝聚环境中卤氧化物反应研究具有普适性[48].

按照脉冲激发的不同时间尺度(纳秒、皮秒、飞秒)，时间分辨拉曼光谱被分为纳秒时间分辨拉曼光谱，皮秒时间分辨拉曼光谱和飞秒时间分辨拉曼光谱. 早期的时间分辨拉曼光谱仪的时间分辨是通过旋转马达来完成的；后来发展到通过脉冲发生器控制调节门控脉冲的定时；现代则采用克尔门技术，将门控脉冲照射介质，利用克尔效应达到时间分辨功能.

8.3.1 纳秒时间分辨拉曼光谱

图 8-3-1 所示的是双色纳秒时间分辨拉曼光谱仪系统. Nd:YAG 激光器发射 1064 nm 的基波. 基波通过谐频发生器 HG 产生二倍频波(532 nm)，三倍频波(354.7 nm). 这些谐波由谐波隔离器 HS 分隔开. 532 nm 波长的泵浦束激发样品，355 nm 波长的探测脉冲束经光学延迟线(与泵浦束有一个延迟)接收样品的拉曼散射信号，散射光通过收集透镜组会聚进入三单色光谱仪(色散和抑制杂散光)，经电荷耦合器件 CCD 转换成电信号，最后由计算机处理获得拉曼散射图谱. 这里检测器工作在门控模式，门控脉冲的定时则通过脉冲发生器实现. 拉曼信号在门控时间内(约 20~100 ns)进行积分，获得的拉曼谱是在门控周期内的平均结果.

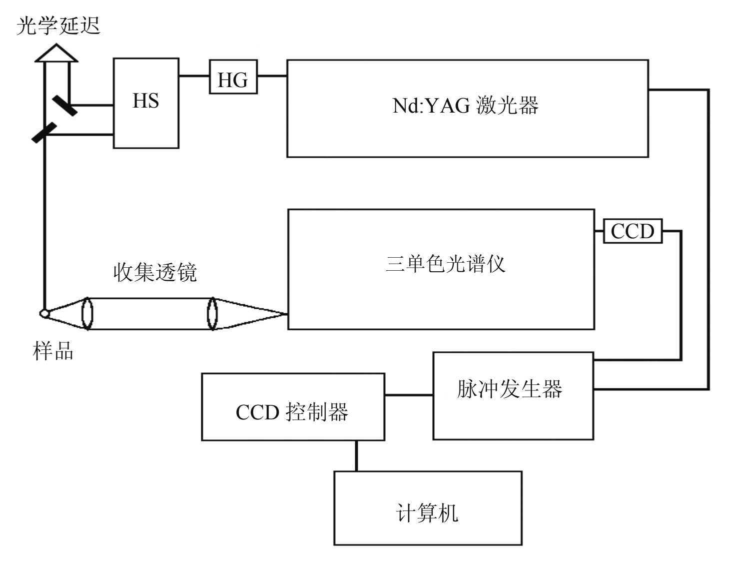


图 8-3-1　双色纳秒时间分辨拉曼系统：HG 谐波发生器，HS 谐波隔离器.

纳秒时间分辨拉曼光谱仪在许多研究领域得到应用. 例如生物化学中的蛋白质折叠，从初级序列预言次级和第三级结构问题是一个热点研究课题. 蛋白质次级结构的重排过程发生在纳秒的时间尺度，而第三结构出现在毫秒时域.纳秒时间分辨拉曼光谱成功地研究了肽(缩氨酸)在热激活下，α 螺旋体(次级结构)在早期纳秒尺度的折叠和开折(或者熔化). 测量的基本技术是将波长 1.9 μm，脉宽 3 ns 的红外脉冲照射样品系统，使溶剂的温度很快升高导致肽熔化，随后以一个延迟紫外脉冲(204 nm，3 ns)探测监视结构的变化[47].

8.3.2　皮秒时间分辨拉曼光谱

根据量子力学测不准原理得知，能量分辨率只能和慢于皮秒的时间分辨率相匹配，因此皮秒时间分辨拉曼光谱则兼顾了能量分辨(频率分辨)和时间分辨的要求. 钛宝石激光器能够很好地工作在皮秒至飞秒的时域，加之固体光参量(OPA)放大器的相应发展，因而当代人们采用了相当规范的模式——钛宝石激光器的皮秒时间分辨拉曼光谱仪.

典型的皮秒时间分辨共振拉曼光谱系统示于图 8-3-2. 入射光源采用了氩离子泵浦的钛宝石激光器、Nd:YLE 激光器和再生放大器装置给出波长 800 nm，1 ps，2~3 mJ，重复率 1 kHz 的激光基波脉冲. 该脉冲分成两路，一路 500 μJ 能量用作门控脉冲驱动克尔门，另一路通过倍频(SHG)，波长变成 400 nm 波长的泵浦束，泵浦一对光参量放大器，产生同步独立调谐的泵浦和探测脉冲，也可以获得具有较高能量的二倍频(400 nm)、三倍频(266 nm)的脉冲. 对于常规的拉曼光谱测量，只要将泵浦束挡住即可. 克尔门是由 CS_2 液体构成的，它的低波长极限大约在 390 nm，由门控脉冲在克尔介质 CS_2 液体中感应的受激反斯托克斯发射背景可以设定极限波长，该波长能够延伸至 700 nm. 当用苯作为克尔门介质时，波长范围为 300~390 nm，光通过量达到 20%.

关于克尔门的结构及其作用示于图 8-3-3. 皮秒时间分辨拉曼光谱系统中光学克尔门基本上是由两个交叉偏振器 P1, P2 和一个克尔介质构成的. 当门处于关闭状态时, 从样品收集的光有效地受到交叉偏振器的阻挡, 波长为 800 nm 的门控脉冲通过透镜 L2 弱耦合到克尔池上(由光谱纯石英中装有 CS_2 构成的)，在介质内通过光学克尔效应产生瞬时各向异性，在时间上和来自样品的拉曼散射光相重合. 偏振器的孔径选为 41 mm×41 mm，这是兼顾最佳拉曼输出和价格两个因素. 偏振器 P1 的光学厚度的均匀度保持在±50 μm 以内以保证拉曼信号的瞬态时间变化处于克尔门的响应时间内. 偏振器 P2 的要求除了光学厚度的均匀性可以放宽至±1 mm 以外，其余的技术指标与 P1 相同. 门控脉冲束与偏振器呈 45°，强度调节到产生一个有效的 $\lambda/2$ 波片，来自样品的光的偏振方向可以旋转 90°，因此容许光在门脉冲持续期内透过交叉偏振器. 透镜 L1(焦距=10 cm)放置在极化偏振器 P1 后

面,将样品互作用区的影像送入克尔池,来自克尔介质的光束被透镜 L3(焦距=10 cm)重新校准通过交叉极化(偏振)器 P2，透镜 L4(焦距=30 cm)送入具有三个单色器的光谱仪. 这里 L4 的数值孔径(f 数)应和光谱仪的相匹配. F 是旁通滤波器，使得光束能够最佳传输. 探测脉冲束通过一个全息超限波滤波器，玻璃边沿吸收滤波器或者溶液滤波器受到阻挡. 装有硫酸铜溶液的光学池(厚 1 cm，直径 2 英寸)置于光谱仪的入口狭缝前面挡住 800 nm 的门控脉冲束.

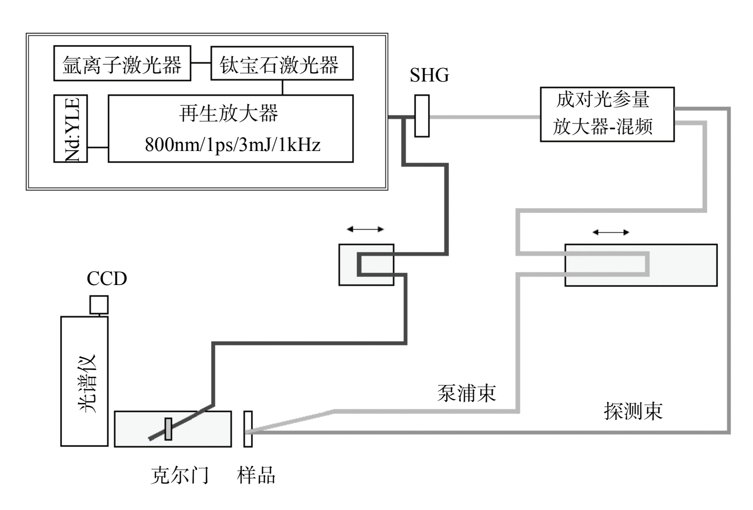


图 8-3-2　皮秒时间分辨拉曼光谱仪的光路示意图，其中采用了克尔门控装置[49].

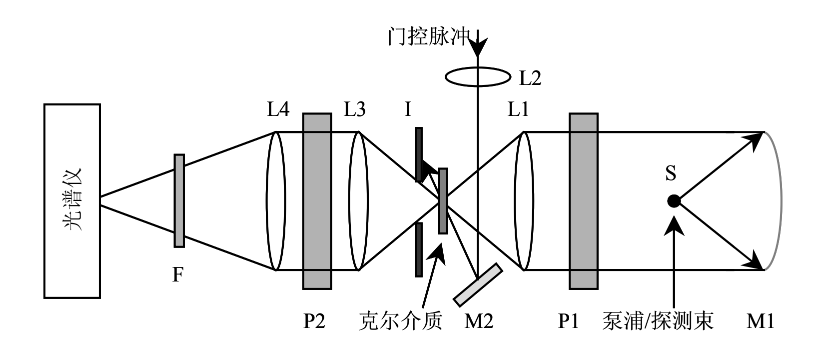


图 8-3-3　皮秒时间分辨拉曼光谱系统克尔门控光路的示意图，M1，M2 反射镜，S 样品，P1，P2 交叉偏振器，L1−L4 聚焦透镜，I 光阑，F 滤波器[48].

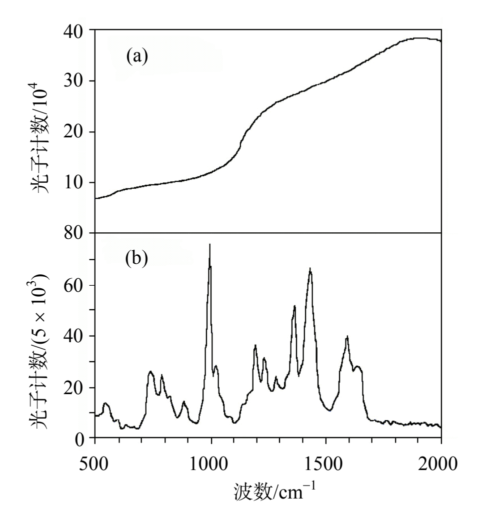


图 8-3-4　没有克尔门(a)和有克尔门(b)控制下无铅汽油的拉曼光谱[49].

图 8-3-4 给出了工业无铅汽油(从汽车油箱中直接取出)没有克尔门控制(a)有克尔门控制(b)情况下的拉曼光谱. 测量时的探测脉冲波长 400 nm，在没有克尔门控的情况下(这时偏振器处于水平位置，门控脉冲被挡住)，可以看出(a)所记录的曲线是一个相当强的荧光包络，拉曼谱线被淹没在强的荧光背景中；当采用克尔门控装置后(这时偏振器处于垂直位置，门控脉冲可以顺利通过)，无铅汽油的拉曼光谱能从非常强的荧光背景中清晰地记录下来.

8.4　飞秒时域泵浦-探测光谱学

8.4.1　掺钛蓝宝石飞秒激发光源

图 8-4-1 给出了具有多通谐振腔的标准色散补偿型克尔棱镜锁模钛宝石飞秒激光器组态示意图. 它的激光产生过程简述如下：由氩离子激光器产生的蓝绿光或 Nd:YAG 激光器产生的倍频绿光作为泵浦光，通过聚焦透镜 L(焦距为 12.5 cm)会聚到放置在由 M1 和 M2 凹面镜组成的亚腔(腔镜的曲率半径一般为 10 cm)内的钛宝石激光晶体上. 晶体按布儒斯特角切割处理后放置在腔内以减少光能损失. 高斯型激光通过钛宝石激光晶体时诱导晶体折射率的变化，形成所谓的“克尔透镜”使光束会聚产生自聚焦效应. 光强越大则自聚焦效应越强，强度较高的纵模因自聚焦效应形成的光斑较小. 光束通过放置腔内的光阑减小光损失，其他强度较弱的振荡模通过耦合、自锁模形成脉冲序列，达到锁模脉冲的压缩. 一般情形激光脉冲通过钛宝石晶体由于克尔效应引起自相位调制，脉冲的前沿载波频率降低而后沿载波频率升高，形成正啁啾脉冲展宽的入射脉冲，同时谐振腔内的元件引

起的色散也会引起脉冲的展宽，难以得到窄的输出脉冲. 在腔内加入色散补偿棱镜则可利用其负色散特性补偿群速色散. 图中色散补偿棱镜 P1 和 P2 使频率较低的光减速而频率较高的光加速，实现输出激光脉冲的压缩. 受激辐射线通过反射镜 M3 导入由 M4 和 M5 构成一对多通谐振腔，在腔内来回振荡并放大，经输出镜 M5 和输出耦合器 OC 最后输出激光.

该激光器的特点是通过增加谐振腔长度降低激光重复率(从百兆赫兹到几赫兹)，增加输出功率. 多通谐振腔 MPC(焦距为 100 cm，两个镜子之间的距离 82.4 cm)的 MPC 镜的校准是通过一个 100 MHz 的激光器和输出束完成的. P1 和 P2 棱镜对(两者的距离为 75 cm)实现色散补偿. 钛宝石激光器的输出激光可调范围较宽(700~1000 nm)，几乎连续可调. 其输出峰值波段一般在 800 nm 左右. 近几年来，由于倍频和光学参量放大等技术的发展，现在已经能够获得从紫外到中红外波段的飞秒脉冲输出.

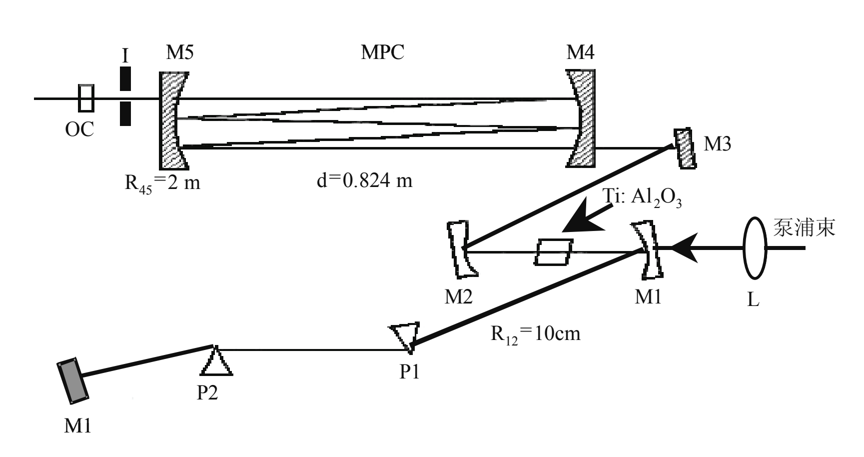


图 8-4-1　钛宝石激光器组态: L 泵浦激光聚焦透镜(焦距 12.5 cm)，M1，M2 腔镜构成亚谐振腔，曲率半径 R_{12} = 10 cm; M4，M5 构成多通谐振腔(MPC)，曲率半径 R_{45} = 2m，两镜之间的距离 d = 0.824 m，P1，P2 色散补偿棱镜，I 可调光阑，OC 输出耦合器[50].

8.4.2　泵浦-探测瞬态光谱

图 8-4-2 给出了泵浦-探测瞬态光谱仪的实验系统示意图，这是属于三波混频的过程. 光路分成两路: 一路是泵浦束光路，来自紫外泵浦脉冲发生器的激光通过参量发生器 OPG 输出可见光，经双棱镜压缩器压缩进入由透镜 L1，L2 和非线性光学晶体 BBO 组成的倍频级. 双色镜 DM 将紫外光从可见光中分离出来，通过一个电子机械延迟器 DS，引起Δt 的时间延迟(最长的延迟时间达到 650 ps)，到达聚焦镜 FM，聚焦在样品 S 上; 另一路是探测束和参考束光路，来自耦合参量放大器 CPA(例如 CPA-1000)的 800 nm 波长脉冲由透镜 L3 聚焦到蓝宝石窗口 SW(厚度

3mm). 产生的超连续束由聚焦透镜 L4 准直后到达宽带分束器 BS，分束器将光分成强度相等的两束，透过 BS 的一束作为参考光，由 BS 反射的光束由聚焦镜 FM 会聚后与泵浦束重叠于样品 S 中交叉点，紫外泵浦束通过样品后被挡住，而探测束和参考束经柱面透镜形成平行光束进入光谱仪，最后由电荷耦合器件 CCD 将光信号转换成电信号. 图 8-4-2 的右上方给出了 CCD 上记录的图像. 纵坐标是被测信号的波长，横坐标是光束的几何尺寸，衬度从黑到白表示强度的增加. 两个光斑相应于它们分别在单个 CCD 芯片上检测的两束光. 每一个波长下对于穿过束直径的信号积分得到图谱. 记录探测束和参考束谱作为两束脉冲间的延迟时间的函数关系. 下列的差吸收谱给出延迟时间Δt 的瞬态吸收特性：

$$A^{\Delta t}(\lambda)=1-\frac{I_{\mathrm{p}}^{\Delta t}(\lambda)}{I_{\mathrm{r}}(\lambda)} \tag{8.4.1}$$

式中 $I_{\mathrm{p}}^{\Delta t}(\lambda)$ 是Δt 延迟后检测探测束谱的强度，$I_{\mathrm{r}}(\lambda)$ 是与延迟无关的检测参考束谱的强度. 计算的差吸收谱中，正的区域相当于光感应的非平衡激发态吸收，负的区域是归于平衡基态吸收的光感应漂洗结果，或者是归于受激辐射的结果.

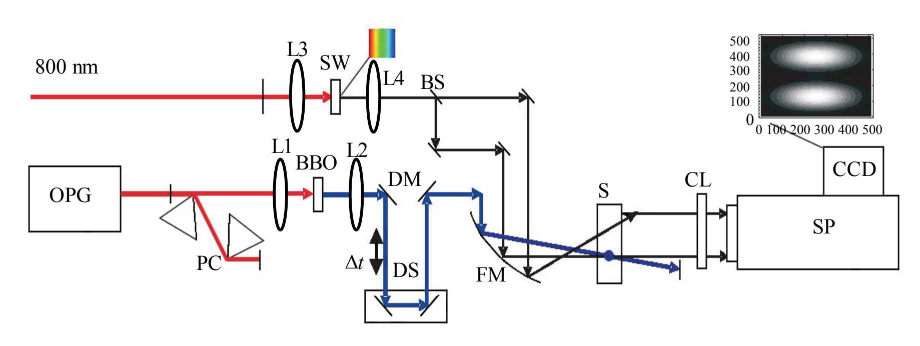


图 8-4-2　泵浦-探测瞬态光谱仪示意图: OPG 光参量发生器，PC 双棱镜压缩器，DM 双色镜，DS 电子机械延迟器，Δt 延迟时间，SW 蓝宝石窗口，BS 分束器，S 样品，FM 聚焦镜，L1~L4 聚焦透镜，CL 柱面透镜，SP 光谱仪，CCD 电荷耦合器件[51].

这种方法是由泵浦脉冲和探测脉冲的交叉关联确定时间分辨的，时间分辨在 1 ps 量级. 方法的灵敏度受到背景检测的限制，某种程度上由于超连续发生脉冲的不稳定性的结果. 为了克服这一问题，采用泵浦-探测相干修正，即瞬态布居光栅技术.

8.4.3　时间分辨瞬态光栅光谱

时间分辨瞬态光栅光谱仪是涉及三阶光学非线性过程的四波混频技术. 所谓瞬态光栅是指来自这种技术的信息是从各种超短脉冲的时间有序获得的，而不是

从高分辨频率调谐得到的[52,53].

时间分辨瞬态光栅光谱测量中，样品受到两个空间上交叉、时间上相合的激光脉冲的照射，产生一个干涉图. 光场和样品的相互作用在相交区产生了样品的复折射率的空间调制. 这种类分布光栅的振幅可以通过时间上的延迟，由布拉格角入射光栅的第三个激光脉冲测量到. 衍射光的强度决定于复折射率光栅的调制振幅，即决定于样品的吸收和折射率的变化. 瞬态光栅光谱与上面介绍的瞬态吸收光谱相比，它没有背景，灵敏度更高. 这是因为该技术不需要加太高的激发功率，因而不会诱发不需要的非线性光学效应. 其优异性能在烧孔光谱学中得以证实[54].

瞬态光栅光谱广泛应用于许多物理化学过程的研究，例如电子能量输运、光学克尔效应、液体的扩散、感应电子转移、非局域跃迁、激发态动力学等[55~60].

图 8-4-3 给出了泵浦-探测瞬态光谱仪的实验系统. 光参量发生器 OPG1 输出的光经双棱镜压缩器 PC1 压缩后到达分束器 BS，被分为等强度的两束泵浦光 $\boldsymbol{k}_{pu1}$，$\boldsymbol{k}_{pu2}$. 这两个泵浦脉冲分别通过两个电子机械延迟器 DS1 和 DS2，经聚焦透镜 L 聚焦至样品 S，在样品中诱发瞬态布居数光栅. 两个泵浦束之间的时间延迟设置为零. 另一路光参量发生器 OPG2 产生探测束 $\boldsymbol{k}_{pr}$. 光束经双棱镜压缩器 PC2 压缩后到达双色镜 DM. 双色镜将紫外光从可见光中分离出来，通过一个电子机械延迟器 DS3，引起Δt 的时间延迟. 探测束经透镜 L 聚焦于样品和两个泵浦束重叠，探测束在诱发的布居数光栅上的相干弹性散射产生四波混频信号 $\boldsymbol{k}_{TG}$. 这一信号从入射光束分开后直接进入光谱仪 SP，由电荷耦合器件 CCD 转换成电信号.

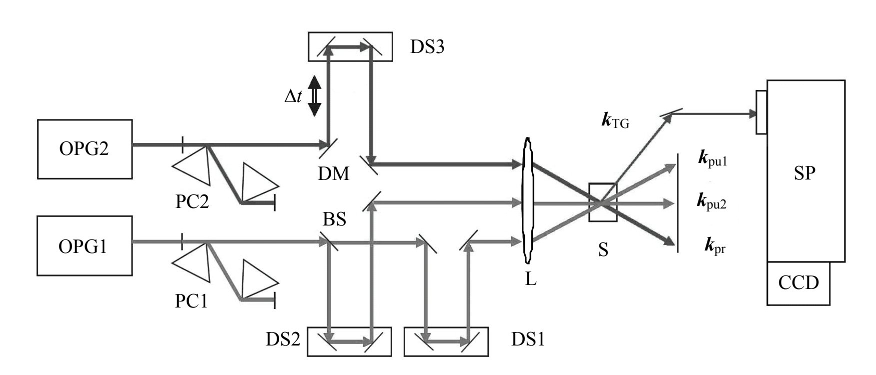


图 8-4-3　泵浦-探测瞬态光谱仪示意图: OPG1，OPG2 光参量发生器，PC1，PC2 双棱镜压缩器，DM 双色镜，DS1~DS3 电子机械延迟器，Δt 延迟时间，BS 分束器，L 聚焦透镜，S 样品，$\boldsymbol{k}_{pu1}$，$\boldsymbol{k}_{pu2}$，$\boldsymbol{k}_{pr}$，$\boldsymbol{k}_{TG}$ 分别是泵浦束 1，泵浦束 2，探测束和瞬态光栅束的波矢，SP 光谱仪，CCD 电荷耦合器件[51].

在诱发的光栅上产生的散射光强(瞬态光栅光强)为[61]

$$I_{TG}(\Delta t) = |A \cdot c_{s_1}^*(0) c_{s_1}(0)|^2 \exp(-2\Delta t / T_{1,s_1}) \tag{8.4.2}$$

其中Δt 是一对泵浦束和探测束之间的时间延迟，A 是振幅因子，$c_{s1}(0)$是在Δt=0 探测的激发态时间独立的系数，$T_{1,\ s1}$ 是所研究的态的特征衰减时间.

瞬态光栅光谱的动量守恒关系

$$\boldsymbol{k}_{TG} = \boldsymbol{k}_{pu1} - \boldsymbol{k}_{pu2} + \boldsymbol{k}_{pr} \tag{8.4.3}$$

尽管瞬态光栅光谱技术能够用于探测不同电子态的振动能流，但是它不能灵敏检测多原子分子的电子弛豫过程[59]. 为获得振动模布居数动力学信息，泵浦-相干反斯托克斯技术是一种很有价值的技术.

8.4.4　泵浦-相干反斯托克斯时间分辨拉曼光谱

图 8-4-4 是泵浦-相干反斯托克斯时间分辨拉曼光谱实验方框图，这是一个五波混频的过程. 光参量发生器 OPG1 输出的光脉冲经双棱镜压缩器 PC1 压缩后由分束器 BS1 将光束分成两束，较弱的一束(30%)通过一个电子机械延迟器 DS3，作为斯托克斯束 $\boldsymbol{k}_s$ 直接到达聚焦镜 FM，会聚到样品 S; 较强的一束(70%)通过两个透镜和非线性光学晶体 BBO 组成的倍频级，由双色镜 DM 将紫外光从可见光中分离出来，通过一个电子机械可变延迟器 DS1，产生Δt_1 的时间延迟，再由光束耦合器 BC 耦合至聚焦镜 FM，作为紫外泵浦束 $\boldsymbol{P}$ 聚焦到样品 S.

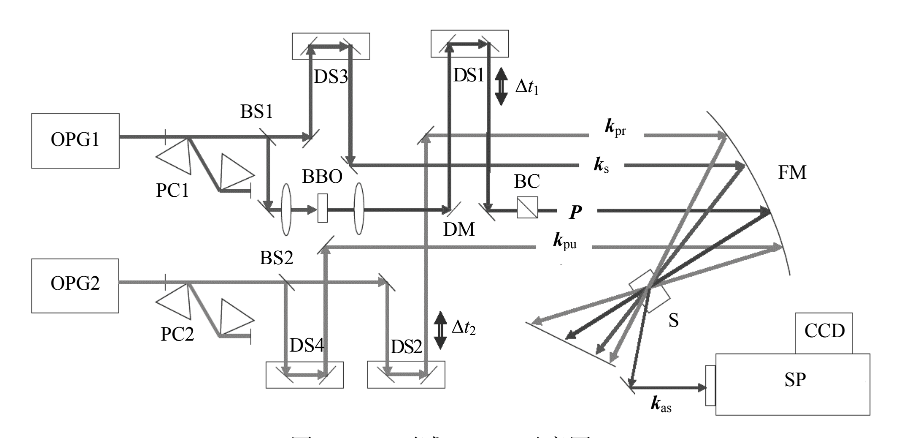


图 8-4-4　泵浦-CARS 示意图.

OPG1，OPG2 光参量发生器，PC1，PC2 双棱镜压缩器，DM 双色镜，DS1~DS4 电子机械延迟器，Δt_1–Δt_2 延迟时间，BS1–BS2 分束器，$\boldsymbol{k}_{pu}$，$\boldsymbol{P}$，$\boldsymbol{k}_s$，$\boldsymbol{k}_{pr}$，$\boldsymbol{k}_{as}$ 分别是泵浦束，紫外泵浦束，斯托克斯束，探测束和反斯托克斯波矢，FM 聚焦镜，S 样品，SP 光谱仪，CCD 电荷耦合器件[51].

另一光路从光参量发生器 OPG2 输出的光脉冲经双棱镜压缩器 PC2 压缩后由

分束器 BS2 将光束分成能量相等的两束：一束经电子机械延迟器 DS4，作为泵浦束 $\boldsymbol{k}_{pu}$ 直接到达聚焦镜 FM，聚焦到样品 S；另一束经过电子机械可变延迟器 DS2，产生Δt_2的时间延迟，作为探测光束 $\boldsymbol{k}_{pr}$ 到达聚焦镜 FM，再会聚到样品．四束光($\boldsymbol{k}_{pu}$，$\boldsymbol{k}_s$，$\boldsymbol{k}_{pr}$，$\boldsymbol{P}$)由聚焦镜 FM 会聚在样品中，产生平行非共线的排列，在 CARS 过程中产生反斯托克斯信号 $\boldsymbol{k}_{as}$．这是探测束 $\boldsymbol{k}_{pr}$ 在 CARS 泵浦束 $\boldsymbol{k}_{pu}$ 和 CARS 斯托克斯束 $\boldsymbol{k}_s$ 形成的极化光栅上产生非弹性散射的结果．反斯托克斯信号 $\boldsymbol{k}_{as}$ 可由光谱仪 SP 和电荷耦合器件 CCD 予以检测．

反斯托克斯信号 $\boldsymbol{k}_{as}$ 满足以下的动量守恒关系

$$\boldsymbol{k}_{as} = \boldsymbol{k}_{pu} - \boldsymbol{k}_s + \boldsymbol{k}_{pr} \tag{8.4.4}$$

图 8-4-5 给出了β胡萝卜素在不同的时间尺度(如图中右列所标)泵浦下飞秒时间分辨光谱．$2A_g^-$ 激发态具有快的振动弛豫(600 fs)和慢的振动弛豫(>10 ps)．慢弛豫比内部转换到基态的过程慢，分子通过这个弛豫过程存在于振动的激发态中[62]．采用飞秒拉曼光谱和吸收光谱研究全反式胡萝卜素的弛豫动力学，发现 $1B_u^-$态是起到从初始 $1B_u^+$ 态跃迁到终态 $2A_g^-$ 的中间弛豫态的作用．当弛豫到终态 $2A_g^-$，过量的能量保持在 $2A_g^-$ 态的 C══C 伸缩振动模 ν_1 上，ν_1 模的寿命对于短的胡萝卜素大于几个皮秒，对于长的胡萝卜素小于 1ps，说明飞秒振动谱特性对光合成的能量转移是十分重要的[63]．

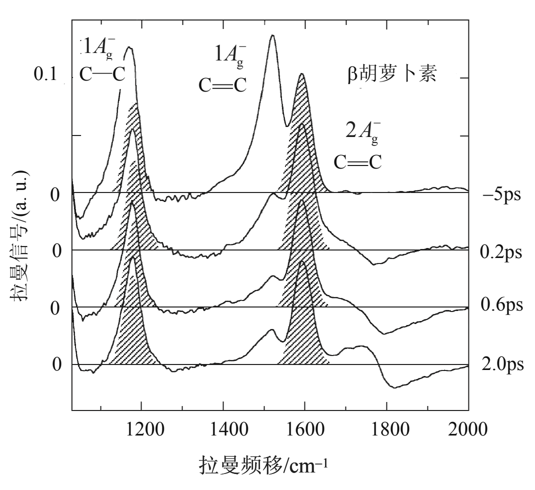


图 8-4-5　β 胡萝卜素的飞秒光激发拉曼光谱[62].

8.5 受激拉曼散射

8.5.1 受激拉曼散射基本理论

早期人们以一个巨脉冲照射硝基苯溶液，发现 1345 cm^{-1} 处出现一条强的谱线，这就是硝基苯的 NO_2 价带振动产生的受激拉曼线. 具有受激拉曼效应材料的化学键，对称性，分子振动特性对受激拉曼线产生大的影响. 一些气体、液体和固体显示了包括拉曼频移和稳态拉曼增益性能在内的强的受激拉曼效应[64]. 利用这一效应可以制成拉曼激光器.

受激拉曼散射的总的电场是由激光入射场和拉曼介质中产生的斯托克斯场构成的. 激光脉冲通过介质与振动模相互作用可以由波方程予以描述[65]

$$\Delta \boldsymbol{E}-\frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2}=\frac{4\pi}{c^2}\frac{\partial^2 \boldsymbol{P}}{\partial t^2} \tag{8.5.1}$$

这里 n 是介质的折射率，$\boldsymbol{P}$ 是介质的极化，包括线性和非线性极化两部分. 非线性部分 $\boldsymbol{P}_{nl}$ 代表相干材料激发的受激拉曼过程的宏观极化的变化

$$\boldsymbol{P}_{nl}=N\frac{\partial \alpha}{\partial Q}Q\boldsymbol{E} \tag{8.5.2}$$

其中 N 是单位体积中的分子数，$\partial\alpha/\partial Q$ 是分子极化率相对于正则坐标的导数.

两能级分子系统的振动方程可以由非线性振子的布罗姆伯格-沈模型描述[66]

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial t^2}+\varGamma_{\mathrm{R}}\frac{\partial Q}{\partial t}+\omega_{\mathrm{R}}^2 Q=\frac{1}{2\mu}\frac{\partial\alpha}{\partial Q}E^2\Delta N \tag{8.5.3}$$

$$\frac{\partial \Delta N}{\partial t}=\frac{1}{\hbar\omega_{\mathrm{R}}}\frac{\partial\alpha}{\partial Q}E^2\frac{\partial \mathrm{Q}}{\partial t}+\varGamma_{\mathrm{R}}'(1-\Delta N) \tag{8.5.4}$$

式中 Q 和ΔN 分别是正则坐标和上下两能级的粒子数差，ω_{R} 是振动的共振频率，$\varGamma_{\mathrm{R}}$ 是阻尼常数(= $\delta\omega_{\mathrm{R}}$，或者等于振动振幅相移时间的倒数 $1/T_2$)，μ是和振动有关的折合质量，$\varGamma_{\mathrm{R}}'$ 是与振动态的寿命的倒数 $1/T_1$ 有关的阻尼常数. 由于 $\hbar\omega >> k_{\mathrm{B}}T$ ，并且在多数情形激光和拉曼强度不足以改变上下能级的布居数差，ΔN 的平衡值则低于 1. 材料激发的正则模的振幅具有如下关系：

$$Q_{\mathrm{i}}=\frac{1}{2}[Q_{\mathrm{i}}(z,t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega_{\mathrm{R}}t-k_{\mathrm{R}}z)}+\mathrm{c.c.}] \tag{8.5.5}$$

式(8.5.5)给出频率间和波矢间的关系，满足如下能量守恒和动量守恒的关系：

$$\omega_{\mathrm{R}} = \omega_{\mathrm{i}} - \omega_{\mathrm{s}} \tag{8.5.6}$$

$$\boldsymbol{k}_{\mathrm{R}} = \boldsymbol{k}_{\mathrm{i}} - \boldsymbol{k}_{\mathrm{s}} \tag{8.5.7}$$

忽略束的衍射、能级饱和以及泵浦耗尽效应，不考虑 x-y 平面内的有限束直径、反斯托克斯辐射和高阶斯托克斯散射，描写斯托克斯波的参量耦合方程有[67]

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \varGamma_{\mathrm{R}} Q = -\mathrm{i}\kappa_1 E_{\mathrm{i}} E_{\mathrm{s}}^{*} \tag{8.5.8}$$

$$\frac{\partial E_{\mathrm{s}}}{\partial z} + \frac{1}{v_{\mathrm{gs}}} \frac{\partial E_{\mathrm{s}}}{\partial t} = -\mathrm{i}\kappa_2 Q^{*} E_{\mathrm{i}} \tag{8.5.9}$$

其中 v_{gs} 是斯托克斯波的群速，κ_1 和 κ_2 是耦合参量，具有如下关系：

$$\kappa_1 = \frac{1}{4\omega_{\mathrm{R}} m} \frac{\partial \alpha}{\partial \mathrm{Q}} \tag{8.5.10}$$

$$\kappa_2 = \frac{N\omega_{\mathrm{s}}}{4 n_{\mathrm{s}} c} \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \tag{8.5.11}$$

耦合方程的更一般的形式见[68].

8.5.2 受激拉曼散射(SRS)的贝塞尔束泵浦

受激拉曼散射存在三种过程: 一是静态 SRS，二是瞬态 SRS，三是具有贝塞尔束泵浦的脉冲 SRS.

1. 静态 SRS

如果波络的时间变化比相移时间 T_2 慢，则式(8.5.9)中时间导数项可以不考虑. 又假定两能级中基态能级上的布居数不变，忽略横向空间导数贡献，解简化了的耦合方程，得到斯托克斯散射强度和稳态拉曼增益系数有[68]

$$I_{\mathrm{s}}(z) = I_{\mathrm{s}}(0) \exp(g_{\mathrm{s}} I_{\mathrm{i}} z) \tag{8.5.12}$$

$$g_{\mathrm{s}} = \frac{N\omega_{\mathrm{s}}}{4\varGamma_{\mathrm{R}} n_{\mathrm{s}} n_{\mathrm{i}} \mu \omega_{\mathrm{R}} c^2 \varepsilon_0} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \tag{8.5.13}$$

其中 I_{i} 是入射光强，z 是相互作用区的长度，n_{i}，n_{s} 分别是入射频率和斯托克斯散射频率下的折射率.

在没有注入斯托克斯束，或者斯托克斯波是归于自发散射斯托克斯光子，即 $I_s(0)=I_{SN}$，等效的噪声输入为

$$I_{SN}(\omega_s)=\frac{\hbar\omega_s^2 n_s^3}{8\pi^3 c^2}\Delta\Omega \tag{8.5.14}$$

这里$\Delta\Omega$是增益柱的立体角.

经典的拉曼增益系数和拉曼散射截面间具有下列关系[68]：

$$g_s=\frac{16\pi^2 Nc^2}{n_s^2\hbar\omega_s^3\delta\omega_R}\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \tag{8.5.15}$$

式(8.5.15)说明拉曼增益系数决定于拉曼散射截面 $\partial\sigma/\partial\Omega$ 和自发拉曼线宽 $\delta\omega_R=\Gamma_R$. 总的拉曼增益有

$$G_s=g_s I_i z \tag{8.5.16}$$

在介质中传播距离 z 的高斯脉冲的线宽和拉曼增益具有依赖关系[69]

$$\delta\omega_R(z)=\delta\omega_R(0)\left(1+\frac{2g_R I_p z}{\ln 2}\right)^{1/2} \tag{8.5.17}$$

2. 瞬态 SRS

当激光脉冲持续期比相移时间 T_2 短时,受激拉曼散射(拉曼转换)处于瞬态. 大多数的拉曼介质中观察到的相移时间处于皮秒时域，因此在瞬态条件下，几百飞秒持续期脉冲能在这些介质中产生受激拉曼散射. 例如 H_2 和一些气体中发现瞬态 SRS[70]，从稳态到瞬态，拉曼增益下降，该增益和脉冲能量有关，而不与泵浦强度有关.

当泵浦束的时间结构的变化接近或者短于稳态时间时，瞬态效应必须考虑. 当入射激光的弛豫时间近似等于稳态时间，即 $\tau_i\approx t_s$ 时，分子响应的惯性使受激振动阻尼，因而降低受激散射的效率[71]. 另外群速的差异产生泵浦束和斯托克斯散射波之间相对相位畸变，导致它们在时间上的分离，限制了有效相互作用强度[72].

在极端的瞬态情形 $\tau_i << T_2$, 入射斯托克斯脉冲和泵浦脉冲具有相同的函数关系，斯托克斯强度的解析式为

$$I_s(z,t)=I_s(0,t)I_0^2(u(z,t)) \tag{8.5.18}$$

其中 I_0 是修正的贝塞尔函数

$$u(z,t)=\sqrt{2g_{\mathrm{s}}\varGamma_{\mathrm{R}}}\,z\int_{-\infty}^{t}I_{\mathrm{i}}(t')\mathrm{d}t' \tag{8.5.19}$$

这里参量 g_s，$\varGamma_R$ 分别为稳态拉曼增益和阻尼常数(= $\delta\omega_R$，或者等于振动振幅相移时间的倒数 $1/T_2$)均已在上述表示中作了介绍.

当满足式(8.5.18)的条件时，u 值的近似解大约大于 3，参考文献[68]中渐近展开式的第一项相当于强度放大 24 倍.

$$I_{\mathrm{s}}(z,t)=I_{\mathrm{s}}(0,t)\frac{\mathrm{e}^{2u}}{2\pi u} \tag{8.5.20}$$

式(8.5.20)对模拟瞬态互作用的近似性质相当有用. 然而实际情形，泵浦和斯托克斯脉冲不同，考虑到斯托克斯相位、振幅的特定变化，以及入射泵浦束和斯托克斯脉冲之间的相对定时，方程(8.5.8)和(8.5.9)的更一般的积分解必定适用于精确结果. 和稳态增益不同，瞬态增益和拉曼跃迁的线宽倒数无关，而与拉曼散射截面有关. 由此可知，对于瞬态拉曼散射，需要大的积分拉曼散射截面，而且瞬态拉曼放大正比于泵浦脉冲积分强度的平方根，不和瞬时泵浦强度成比例.

3. 贝塞尔束泵浦 SRS

贝塞尔束被视作一组无限的平面波，波矢与传播轴方向成γ角度形成一个锥体(图 8-5-1). 这些平面波的干涉产生了沿锥体轴方向以群速 $U=c/\cos\gamma$ 的强度极大值，超过了在同样的介质中传播的光速. 通过调节锥体的角度，可以调节群速与介质中具有正常色散的红移脉冲的群速.

贝塞尔泵浦束比高斯束具有更强的自相位调制性能[73]，对于贝塞尔束泵浦的非线性过程，构成该束的部分平面波的相互作用是非共线的，局限于围绕锥体轴的一个窄的、无衍射的扩展区. 这样的相互作用几何结构下，部分平面波倾斜地横穿围绕轴的窄的高强区时，大大降低了自相位调制. 因此泵浦辐射经历自相位调制的互作用长度很小，只有几十微米.

贝塞尔束的群速 U 定义为 $U=\partial\omega/\partial\beta$，这里 $\beta=k\cos\gamma$，是贝塞尔束的传播常数[74]，因此真空中贝塞尔脉冲的群速有

$$U=\frac{c}{\cos\gamma[1-(\omega\partial\gamma/\partial\omega)\tan\gamma]} \tag{8.5.21}$$

上式分母中 $\omega\partial\gamma/\partial\omega$ 代表脉冲波前的倾斜，确定为相对于波的相前与脉冲峰的表面重合[75]. 倾斜是由角色散引起的，倾角的关系为 $\tan\alpha=-\omega\partial\gamma/\partial\omega$.贝塞尔脉冲

的群速因而成为

$$U=\frac{c\cos\alpha}{\cos(\gamma+\alpha)} \tag{8.5.22}$$

对于由劈角δ和折射率 n 表征的折射率旋转三棱镜，贝塞尔锥角由如下的斯涅耳(Snell)定律确定 $n\sin\delta=\sin(\delta+\gamma)$，角色散率为

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\omega}=\frac{\partial n}{\partial\omega}\cdot\frac{\sin\delta}{\cos(\gamma+\delta)} \tag{8.5.23}$$

假定$\partial n/\partial\omega>0$，角色散是正的，脉冲波前的倾斜产生超光通量的贝塞尔脉冲. 式(8.5.21)得到贝塞尔脉冲的群速 $U>c/\cos\gamma$.

图 8-5-1 给出了具有折射率旋转三棱镜的贝塞尔脉冲在真空中的群速结构.两个倾斜的脉冲之间的时间间隔Δt，因而它们之间的距离为 $U\Delta t$，U 是贝塞尔脉冲的群速. 在色散介质中，以上讨论关于群速的性质的结论是适用的，只是图像通过介质界面的折射进行一些修正.

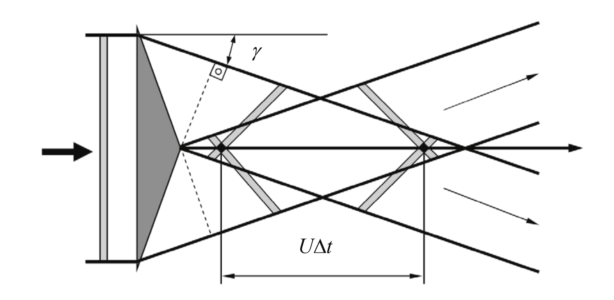


图 8-5-1　具有折射率旋转三棱镜的贝塞尔脉冲的群速. 图中显示了由两个瞬时间隔Δt 的倾斜脉冲产生的干涉最大值, U 是贝塞尔脉冲的群速, 垂直于传播方向的虚线表示波的相前.

有关采用贝塞尔脉冲的受激拉曼散射的实验装置示于图 8-5-2. 光参量发生器 OPG 输出波长~570 nm 的脉冲(能量~10 μJ，脉冲持续期~70 fs). 该脉冲经双棱镜压缩器 PC 压缩后通过折射率旋转三棱镜到达晶体 KGW(长 4 mm，结晶轴[010]取向). 该旋转三棱镜在 KGW 晶体中的劈角角度δ=15°. 旋转三棱镜边和晶体表面的距离可以调节以获得最佳性能。输出辐射通过聚焦透镜 L 准直，将信号送到光谱仪,由液氮冷却的电荷耦合器件 CCD 将光信号转变成电信号,进行图谱分析；或者连接到功率计进行功率测量. 输出辐射的不同空间部分特性通过装置在聚焦透镜前的针孔 PH 进行研究.

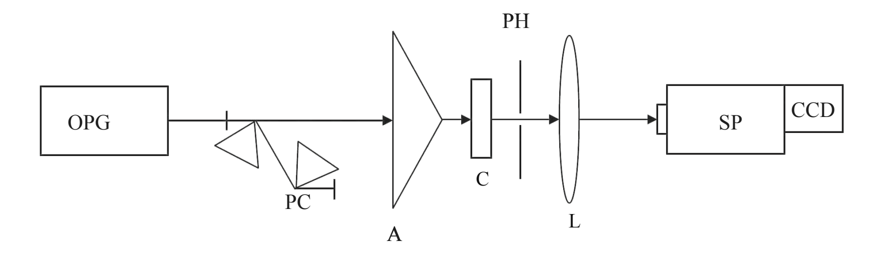


图 8-5-2　贝塞尔泵浦脉冲 SRS 实验方框图.
OPG 光参量发生器, PC 双通棱镜压缩器, A 贝塞尔棱镜(旋转三棱镜), C 拉曼介质晶体(例如 $Ba(NO_3)_2$)，PH 针孔，L 聚焦透镜，SP 检测器(光谱仪或功率计).

8.5.3　受激拉曼效应的拉曼介质

受激拉曼效应的拉曼活性介质包括气体，等离子体，液体和固体. 它们具有高的自聚焦阈值和低的散射损失. 在低的重复率(通常<50Hz)和高的峰值功率泵浦源下是受欢迎的拉曼介质.

常用的气体拉曼介质如氢(H_2)，氘(D_2)，氮(N_2)，甲烷(CH_4)等. 这些气体介质的优点是: 拉曼频移大(1000~4000 cm^{-1})，H_2 的频移达到 4150 cm^{-1}. 谱线宽度窄(0.001~0.1 cm^{-1})，拉曼散射截面大，拉曼增益相当高，光学均匀度好，而且介质纯度高，成本低，可方便地在高压池中使用. 它们的缺点是气体的粒子浓度低(即使在 10 个大气压下都很低)导致增益低，因而气体池的长度需要很长(达到几米). 由于池的尺寸大不能做成内腔式的，只能做成外腔式的单通或多通拉曼池. 另外气体热传导小，热量带走的机构复杂，不便于高压情形使用. 此外还得注意漏气引起的爆炸以及大功率激光束与气体的相互作用造成的化学不稳定性问题.

液体拉曼介质的光学均匀性好, 有源粒子比气体的浓度高(~$10^{22}/cm^3$). 然而振动跃迁尤其在高温时比气体的宽，拉曼散射截面因此而下降. 这两个指标的比较说明，浓度高的有利因素超过线宽加宽的消极作用，因此拉曼增益系数较高. 包括液体池在内的拉曼装置较紧凑. 高功率的激光聚焦在液体介质上时会出现自聚焦，液体的挥发引起的化学不稳定性、热效应，这些限制了它的广泛应用.采用液体拉曼介质获得受激拉曼效应较好的是液氮材料.

固体(一般是晶体)用作拉曼介质具有的特点是热学和力学性能好，振动模的线宽窄，化学稳定性好，有源拉曼粒子浓度高(10^{22}~$10^{23}/cm^3$). 由于晶体中原子的有规律运动和晶体对称性，振动模线宽变小，振动频率之间的竞争减弱，因而与气体和液体相比，晶体具有更精确的拉曼共振增强效应，晶体中大的拉曼截面降低了受激拉曼散射阈值，提高了拉曼增益，增大了拉曼转换效率. 因而能够获得体积小可靠性高的高增益的移频器，适于做拉曼激光器.

1963 年首次在固体的金刚石，方解石，硫磺中观察到受激拉曼散射[76]，1977

年采用 Nd 玻璃激光在 $LiIO_3$ 晶体中出现受激拉曼散射，其频率转换效率达到 77%[77]. 具有高的拉曼活性的晶体具有强的共价键分子基团，例如碳酸盐，氮酸盐，钨酸盐. 这些具有强的拉曼跃迁相应于完全对称的呼吸振动模[78].

表 8-5-1 给出了一些具有强受激拉曼效应的气体，液体和固体材料. 由表可知，拉曼晶体 $Ba(NO_3)_2$ 和 $KGd(WO_4)_2$(KGW)是两种相当重要的受激拉曼介质. 它们的受激拉曼散射频率转换处于红外区，分别为 1.1~1.3 μm 和 1.3~1.7 μm，这是眼睛安全的光谱区. 这一技术已经用来发展眼睛安全的激光器[79,80]. $Ba(NO_3)_2$ 的稳态拉曼增益在 532 nm 和 1064 nm 下分别达到 47cm/GW 和 11 cm/GW，是目前报道的固体,除价格昂贵的金刚石以外获得的最高的数值. $Ba(NO_3)_2$ 的最强电子振动模频率 1047cm^{-1}，这也是激光辐射的转移频率. 该晶体的量子转换效率达到 80%，商业上能够获得光学质量好的 $Ba(NO_3)_2$ 晶体. 它的不足之处是，光透明区域 350~1800 nm，不适合于在红外区作泵浦应用；另外该晶体的吸湿性要求它需在封闭环境以保持长期有效工作，这样引入了大的光学损失. 对于皮秒时域泵浦脉冲，$Ba(NO_3)_2$ 晶体的拉曼增益降低[82]，而钨酸钾钆 $KGd(WO_4)_2$ 晶体更合适于受激拉曼散射频率转换[83]. 它是双晶材料，具有两个光轴的单斜结构. 两个拉曼频率处于 767.5 cm^{-1} 和 901.5 cm^{-1}. 对于拉曼激发激光场 $\boldsymbol{E}$ 选择垂直于 a 轴情形，767.5 cm^{-1} 模起决定作用；对于拉曼激发激光场 $\boldsymbol{E}$ 选择垂直于 c 轴情形，901.5 cm^{-1} 模起主导作用. KGW 晶体掺杂有源离子 Nd^{3+} 发射激光和用作受激拉曼散射的可能性进行了探讨[84]. 有关 KGW 晶体的物理和光学性质见文献[85].

表 8-5-1　具有强受激拉曼散射效应的材料

材 料	物 相	频 移/cm^{-1}	稳态增益/(cm/GW)(测试波长)
CH_4	气体	2916	
H_2	气体	4155	1.5 (649.3 nm)
N_2	气体	2327	
CS_2	液体	655	24
硝基苯	液体	1345	2.1
金刚石	固体	1332	
方解石	固体	1086	5.5
钨酸钙	固体	911	
α 硫	固体	216	
$Ba(NO_3)_2$*	固体	1.1~1.3 μm	47 (532 nm)，11 (1064 nm)
$Pb(NO_3)_2$	固体		
$NaNO_3$	固体		
$KGd(WO_4)_2$	固体	1.3~1.7 μm	6 (1064 nm)
二氧化硅光纤	固体	1.3，1.5 μm	

* 参考文献[81].

值得提及的是，光纤也是受激拉曼散射的重要拉曼介质，它的优点是在长的互作用长度上维持高的泵浦强度. 它主要用途在于以光纤布拉格光栅在波长 1.3μm 和 1.5 μm 的光通信中产生拉曼放大. 光纤受激拉曼散射的应用方面的限制在于二氧化硅纤维传输问题(<2μm)，因为二氧化硅的频率固定(440~470 cm^{-1})，不能采用谐振器，即不能用内腔产生二次倍频. 但是它已经在光通信和近红外二极管泵浦光纤拉曼激光源方面得到应用[69].

8.5.4　受激拉曼增益光谱和受激拉曼损失光谱

自从 Q 开关激光技术出现后，观察到了受激拉曼散射效应. 这一效应的基本过程是，两束激光(泵浦光和探索光)的频率差等于介质的拉曼激发频率时，可记录受激拉曼谱. 图 8-5-3 是受激拉曼增益光谱，或者受激拉曼损失(又称为反拉曼散射)光谱的实验装置图. 其中ω_1是可调的泵浦束频率，ω_2是固定的探测激光束频率(或者信号束频率). 当探测激光束频率小于可调的泵浦束频率($\omega_2<\omega_1$)时，图 8-5-3 成为受激拉曼增益光谱系统；当探测激光束频率大于可调的泵浦束频率($\omega_2>\omega_1$)时，该图成了受激拉曼损失(又称为反拉曼散射)光谱的测量系统[86].

可调频率 ω_1 激光束是线性偏振的，固定频率 ω_2 的探测束的偏振方向与可调束的偏振方向呈 90°. 两束光通过双色镜 M2 呈共线重叠. L1 将泵浦束和探测束聚焦在样品 S 上，L2 是散射信号收集透镜. 频率色散元件 P 的作用是将泵浦束和探测束进行分离，光阑 I 则进行必要的空间滤波. 这一光路中整个探测光束均照射在检测器 D 上，需注意饱和效应和损伤电平问题. 一般采用固体光二极管或者光电倍增管作为检测器. 如果探测激光或者 PMT 的阴极是门控的则采用 PMT，通过打那极链降低平均功率耗散. 图中放大器 A 的本征噪声要低和检测器 D 应有好的阻抗匹配. 信号平均器 SA 的类型决定于所用的激光类型. 使用连续波激光器时，SA 采用锁定放大器，调谐到泵浦束的调制频率. 使用脉冲激光器时，SA 采用箱卡(boxcar)积分器.

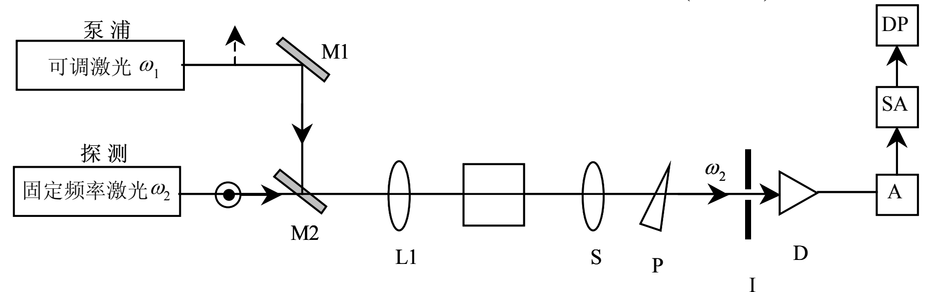


图 8-5-3　受激拉曼增益光谱($\omega_2<\omega_1$)和受激拉曼损失光谱-反拉曼散射实验装置($\omega_2>\omega_1$)，其中可调激光频率(ω_1)为泵浦束，固定激光频率(ω_2)作为探测束，M1 反射镜(100%反射率)，M2 双色镜，L1 聚焦镜，L2 收集镜，S 样品，P 棱镜，I 光阑，D 检测器，A 放大器，SA 信号平均器，DP 显示器[87].

8.5.5　飞秒受激拉曼增益

图 8-5-4 给出了飞秒受激拉曼增益光谱装置. 由钛宝石激光器产生的中心频率为 800 nm 的飞秒脉冲(脉宽 130 fs，能量 650 μJ，重复率 1 kHz)分成两束，一束是拉曼泵浦束，另一束是连续脉冲束. 连续束的形成是将 800 nm 的飞秒激光通过平突透镜聚焦至装有流动水的样品池(实际证实，相对于石英或者蓝宝石而言它是一种极佳的介质). 拉曼泵浦束和连续束的直径分别为 150 μm (f=50 cm)和 100 μm (f=35 cm). 连续脉冲涉及振动光谱的谱范围达到 1110 nm，即达到 3500 cm^{-1} 的拉曼频移. 连续束通过一个宽带分束器被分成两束脉冲，一束是信号脉冲，另一束是参考脉冲. 为阻止连续波脉冲的啁啾，金属平面镜和凹面镜上镀以金.当 800 nm 拉曼脉冲泵浦分子到达虚态，连续脉冲激发拉曼辐射，在分子的拉曼频率上产生受激拉曼增益. 拉曼泵浦束的偏振角由 1/2 波片控制调节，拉曼泵浦束和连续脉冲的偏振方向是互相平行的. 拉曼泵浦束通过一个窄带带通滤波器以提高谱分辨率(滤波器的半高宽为 1.7 nm，相当于 26.5 cm^{-1}). 拉曼泵浦束和连续脉冲之间的光学时间延迟则通过延迟级的扫描完成，扫描的时间范围包括所有的时间有关的拉曼增益和拉曼损失信号. 每个拉曼脉冲的脉冲能量等于 2 μJ. 连续脉冲和拉曼泵浦脉冲聚焦到包含有样品的流动液体池(池的光程长度 0.5 mm). 磁性驱动的齿轮微型泵以 160mL/min 的流动速度驱动溶液. 连续光束由单色仪色散后通过 CCD 检测参考束和信号束的探测脉冲，信号束和参考束的强度进行了归一化以减小激光的功率起伏.

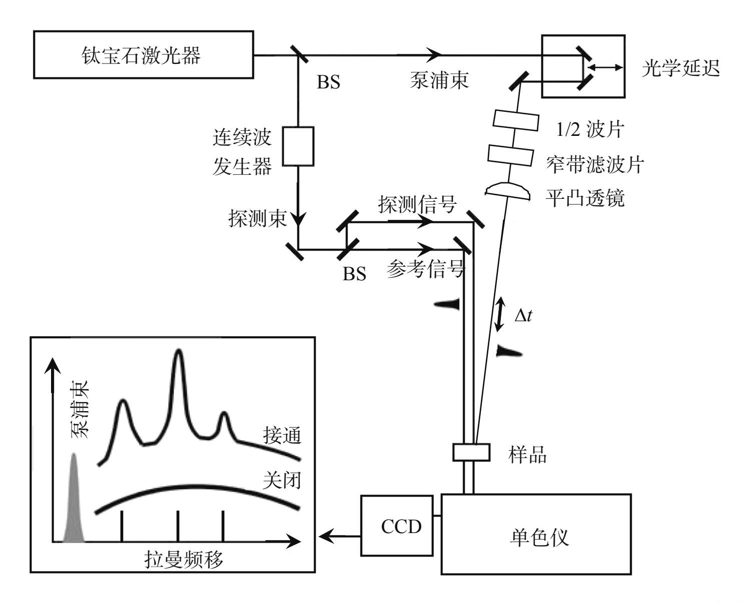


图 8-5-4　飞秒受激拉曼散射光路图，BS 分束器，CCD 电荷耦合器件[88].

瞬态增益/损失有

$$D(t_{\mathrm{d}})=\ln\{[(I_{\mathrm{s}}/I_{\mathrm{r}})_{t=t_{\mathrm{d}}}/(I_{\mathrm{s}}/I_{\mathrm{r}})_{t<<0}]\}\tag{8.5.24}$$

其中 I_{s}，I_{r} 分别是信号强度和参考强度，t_{d} 是拉曼泵浦脉冲和连续脉冲之间的时间延迟($t<<0$ 表示处于间隔位置). 总的增益

$$G=\int D(t_{\mathrm{d}})\mathrm{d}t_{\mathrm{d}}\tag{8.5.25}$$

整个积分时间一直延续至没有观察到增益/损失为止. 由此获得受激拉曼增益谱.

水和溶液的结构的微观认识对阐述水的化学机制以及生物体系的生化过程是相当重要的. 水分子的 OH 伸缩振动区的振动特性研究能够给出水分子的微观结构和相互作用的详细信息. 以往的红外吸收和拉曼光谱测量得到的 OH 伸缩区是一个宽而无结构的谱，然而受激拉曼散射对水的研究发现 OH 伸缩振动频区出现瞬态增强现象[89]. 图 8-5-5 示出了当一个强的皮秒脉冲聚焦到水分子上的正向和背向瞬态增强受激拉曼散射谱. 两者相比背向散射谱上出现两个峰，正常水分子的 3400 cm^{-1} 峰没有出现，这是和特殊的互作用有关. 因为激光照射水分子的开始阶段感应形成的等离子体，产生了过量的浓度大约为 10^{18}~$10^{20}\mathrm{cm}^{-3}$ 的电子[91]. 自由电子的可极化性能够诱发 OH 基团更大的极性. 强的脉冲激光辐射产生的过量电子与水分子的作用增强了拉曼散射截面. 在 OH 伸缩振动频区水的六聚物阴离子光分离谱中出现两个特征峰说明水在凝聚相的特有的性质，即电子互作用和电子的水合结构. 正向散射和背向散射谱的差异的原因归结为，强的激光辐射在聚焦区产生大量电子. 一旦产生过多的电子，由于电子散射光，降低了激发束在正向区域的贯穿程度. 集聚大量电子的区域扩展到背向方向，在聚焦区的中心产

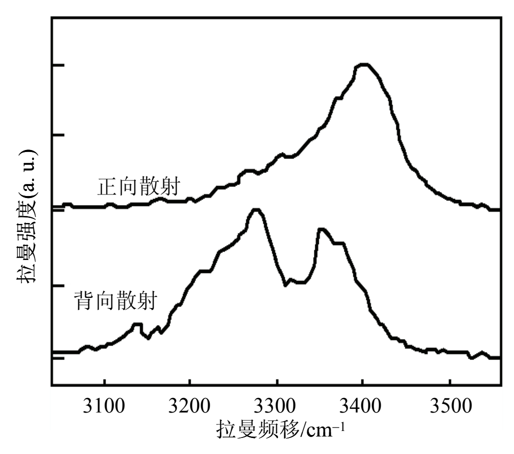


图 8-5-5　水的正向和背向瞬态增强受激拉曼散射谱[90].

生的拉曼散射光与激发束相互作用获得能量使其向正向和背向发展，从而导致背向瞬态增强受激拉曼散射与正向的散射不同，更加反映了水分子的氢键特性.

8.5.6　光声拉曼光谱

光声拉曼光谱(PARS)的实验系统装置示于图 8-5-6. 其基本光路配置和图 8-5-3 受激拉曼增益光谱/受激拉曼损失光谱相类似. 主要的差异在于两方面: 样品池和检测器. 在气体样品情形，样品池的结构需有利于确定高 Q(窄线宽)的声共振，减小与检测器耦合的几个声模的激发. 热起伏噪声集中于高 Q 声共振附近的频率范围，由此可用来改进信噪比. 液体样品与气体池类似，但是需要将压电传感器与液体耦合. 采用陶瓷膜片安装在样品池壁上，将声信号从液体传送到后背的 PZT 管状传感器上[92]. 声检测器 D1 可以是麦克风或者压电传感器，前者适用于气体 PARS，后者适用于液体 PARS. 紧接着信号到达放大器 A，并滤去不需要的频率分量. D1 和 A 应有好的阻抗匹配，A 的本征噪声要低. 信号平均器 SA 的类型决定于所用的激光类型. 使用连续波激光器时，信号平均器采用锁定放大器调谐到泵浦束的调制频率. 使用脉冲激光器时,信号平均器采用箱卡积分器. 为了在信号变化时具有好的保真度，要求传感器具有宽的频率响应，好的线性度，大的动态范围. 在脉冲激光情形压电传感器要求具有短的响应时间(~1μs). 光检测器 D2 用于监测泵浦激光调谐时的激光功率，D2 信号用来归一化从 D1 来的声信号起伏诱发的泵浦激光，如果频率色散元件 P 是光谱仪，则当泵浦束调谐时 D2 信号还可以用来确定频率差$|\omega_1-\omega_2|$.

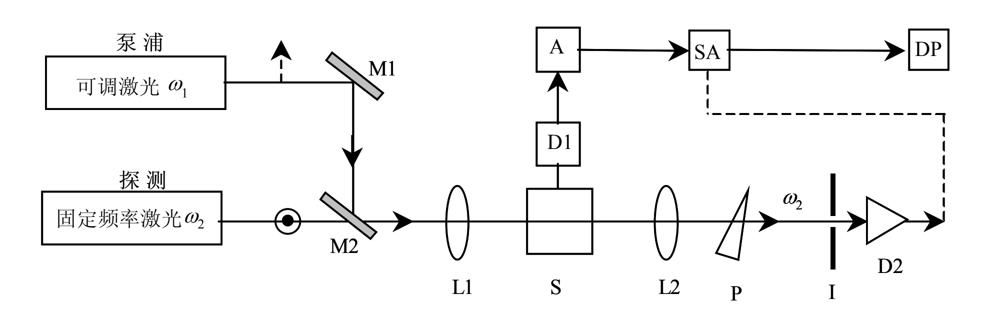


图 8-5-6　光声拉曼光谱系统. 可调频率(ω_1)激光作为泵浦束，固定频率(ω_2)激光作为探测束，M1 反射镜(反射率 100%)，M2 双色镜，L1 聚焦镜，L2 收集镜，D1 声检测器，S 样品，P 棱镜，I 光阑，D2 光检测器，A 放大器，SA 信号平均器，DP 显示器[87].

光声拉曼光谱(PARS)技术除了具有受激拉曼散射(SRS)具有的优点，即无需相位匹配，没有非共振信号，拉曼信号的强度和材料的密度呈比例关系等以外，PARS 可以通过探测功率的变化$\Delta P(\omega_2)$直接测量淀积介质的振动能，而不需要像 SRS 那样测量比值$\Delta P(\omega_2)/P(\omega_2)$. 因而 PARS 避免了在强的起伏背景信号下寻找

小信号的变化的困难.

8.6　超拉曼散射

我们知道自发拉曼散射涉及两光子过程，泵浦激光发射能量为 $\hbar\omega_p$ 的光子被吸收后，发射一个较低能量 $\hbar(\omega_p-\omega_R)$的光子，其中 $\hbar\omega_R$ 是由这一过程激发的介质的振动模能量. 当两个泵浦光子吸收时，能够发射能量为 $\hbar(2\omega_p-\omega_{2R})$的光子，这样的高阶散射过程称作超拉曼散射(HRS). 为了说明这些散射过程，图 8-6-1 示出了它们的能级图. 其中图(a)是来自常规的自发拉曼散射，图(b)是来自双光子激发超拉曼散射. 图(c)是来自三光子激发的超拉曼散射，图(d)是三次谐波发生的能级图. 在超拉曼散射过程中出现的介质的振动模能量 $\hbar\omega_{2R}$, $\hbar\omega_{3R}$ 是和常规的自发拉曼散射过程中出现的介质的振动模能量 $\hbar\omega_R$ 不同，它们的选择定则也不一样. HRS 能够研究中心对称材料的偶极模、中心对称的介电材料的极化声子，非球形对称的振动模，量子点例如 CdS，CuBr 量子点的振动模[93~95]，而常规拉曼散射是不能对此进行研究的. 运用 HRS 技术对玻璃的两声子激发[96,97]，锥体三光子激发超拉曼散射过程[98]进行了研究.

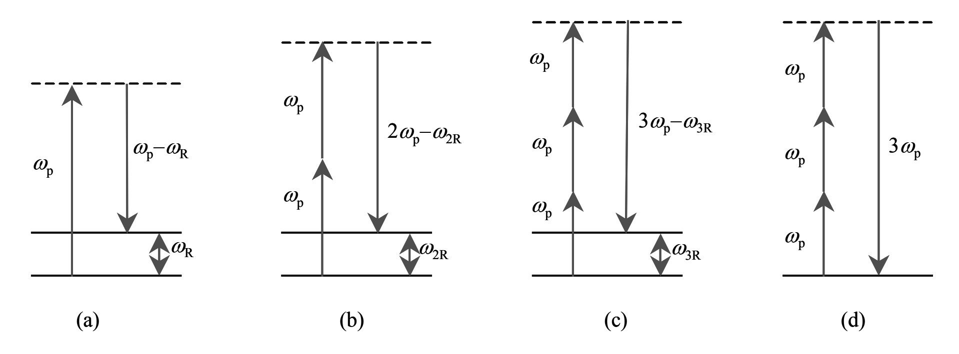


图 8-6-1　拉曼散射能级图: (a)拉曼散射，(b)双光子激发的超拉曼散射，(c)三光子激发的超拉曼散射，(d)三次谐波发生.

8.6.1　超拉曼散射的原理

自发超拉曼散射的微分散射截面可以表示为[99]

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega}=-\frac{2^5\hbar\omega_s^4}{Nc^5}\mathrm{Im}\,\chi^5 \tag{8.6.1}$$

其中 ω_s 和 χ 是斯托克斯散射角频率和介质的极化率. 当入射频率远离介质的共振频率时，从 g→f 的超拉曼散射跃迁的积分的微分散射截面(cm^4s/erg)为

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{2^4\pi^2\alpha^3\omega_{\mathrm{s}}^4}{N\hbar c^2}|\beta_{ijk}|^2 \tag{8.6.2}$$

式中α是精细结构常数，i，j，k是入射场和散射场的极化方向，超极化率β_{ijk}具有如下关系：

$$\begin{aligned}\beta_{ijk}=\sum_{\mathrm{m,n}}&\frac{\langle \mathrm{f}|r_i^*|\mathrm{m}\rangle\langle \mathrm{m}|r_j|\mathrm{n}\rangle\langle \mathrm{n}|r_k|\mathrm{g}\rangle}{(\omega_{\mathrm{ng}}-\omega_{\mathrm{R}})(\omega_{\mathrm{mg}}-2\omega_{\mathrm{R}})}\\&+\frac{\langle \mathrm{f}|r_k|\mathrm{m}\rangle\langle \mathrm{m}|r_i^*|\mathrm{n}\rangle\langle \mathrm{n}|r_j|\mathrm{g}\rangle}{(\omega_{\mathrm{ng}}-\omega_{\mathrm{R}})(\omega_{\mathrm{mg}}+\omega_{\mathrm{s}}-\omega_{\mathrm{R}})}\\&+\frac{\langle \mathrm{f}|r_j|\mathrm{m}\rangle\langle \mathrm{m}|r_k|\mathrm{n}\rangle\langle \mathrm{n}|r_i^*|\mathrm{g}\rangle}{(\omega_{\mathrm{ng}}+\omega_{\mathrm{s}})(\omega_{\mathrm{mg}}+\omega_{\mathrm{s}}-\omega_{\mathrm{R}})}\end{aligned} \tag{8.6.3}$$

式(8.6.3)求和是对分子 m 和 n 能级进行的. 各向同性分子的超拉曼散射强度在分子固定坐标通过如下的变换展开[100]:

$$\beta_{ijk}=l_{i\lambda}l_{j\mu}l_{k\nu}\beta_{\lambda\mu\nu} \tag{8.6.4}$$

$l_{i\lambda}$，$l_{j\mu}$，$l_{k\nu}$分别是分子固定轴i和λ，j和μ，k和ν之间的方向余弦.

我们考虑由式(8.6.3)中右边第一项有关的 HRS 共振增强，即两倍的入射激光频率等于介质的电子跃迁频率. 当没有纯的相移情况下，由分子态 m 的共振贡献的超极化率有

$$\beta_{\lambda\mu\nu}=\sum_{\mathrm{n}}\frac{\langle \mathrm{f}|r_\lambda^*|\mathrm{m}\rangle\langle \mathrm{m}|r_\mu|\mathrm{n}\rangle\langle \mathrm{n}|r_\nu|\mathrm{g}\rangle}{(\omega_{\mathrm{ng}}-\omega_{\mathrm{R}})(\omega_{\mathrm{mg}}-2\omega_{\mathrm{R}}-\mathrm{i}\Gamma_{\mathrm{mg}}/2)} \tag{8.6.5}$$

上式Γ_{mg}是 g→m 跃迁的总的相移常数，或者线宽的半高宽. 由玻恩-奥本海默近似，分子的 g，m，n，f 态的核坐标依赖关系有

$$\begin{aligned}\langle \mathrm{g}|&=\langle 0|(\mathrm{g}|,|\mathrm{n}\rangle=|\mathrm{s})|r\rangle\\\langle \mathrm{m}|&=\langle \nu|(\mathrm{e}|,|\mathrm{f}\rangle=|\mathrm{g})|\mathrm{f}\rangle\end{aligned} \tag{8.6.6}$$

上式的圆括号和角括号分别表示对电子坐标和核坐标的积分. 振动的本征函数表示为 3N−6 维. 假如用电子跃迁矩阵元$(M_\lambda)_{\mathrm{ge}}=(\mathrm{g}|r_\lambda|\mathrm{e})$，与电子态 e 发生共振则有

$$\beta_{\lambda\mu\nu}=\sum_{\mathrm{s}r,\nu}\frac{\langle \mathrm{f}|(M_\lambda)_{\mathrm{ge}}|\nu\rangle\langle \nu|(M_\mu)_{\mathrm{es}}|r\rangle\langle r|(M_\nu)_{\mathrm{sg}}|0\rangle}{(\nu_{\mathrm{s}r,\mathrm{g}0}-\nu_0)(\nu_{\mathrm{e}\nu,\mathrm{g}0}-2\nu_0-\mathrm{i}\Gamma_{\mathrm{e}\nu,\mathrm{g}0}/2)} \tag{8.6.7}$$

电子跃迁矩的核坐标依赖关系表示成在基态核平衡(以 0 下标表示)附近以$(M_\lambda)_{\rm ge}$的泰勒级数展开. 而电子跃迁矩可表示为核坐标 Q_a 的展开

$$(M_\lambda)_{\rm ge}=(M_\lambda)_{\rm ge}^0+\sum_a (M_\lambda)'_{\rm ge}Q_a \tag{8.6.8}$$

当忽略二次项以上的高阶项时，共振超拉曼散射(RHR)的主要贡献项为

$$\beta_{\lambda\mu\nu}=A+B+C \tag{8.6.9}$$

这里

$$A=\sum_{{\rm s}r,\nu}(M_\lambda)_{\rm ge}^0(M_\nu)_{\rm es}^0(M_\nu)_{\rm sg}^{0)}\langle {\rm f}|\nu\rangle\langle\nu|r|0\rangle F(\nu_0) \tag{8.6.10a}$$

$$\begin{aligned}B=\sum_a\sum_{{\rm s}r,\nu}&[(M_\lambda^a)'_{\rm ge}(M_\mu)_{\rm es}^0(M_\nu)_{\rm sg}^0\langle {\rm f}|Q_a|\nu\rangle\langle\nu|r\rangle\langle r|0\rangle\\&+(M_\lambda)_{\rm ge}^0(M_\mu^a)'_{\rm es}(M_\nu)_{\rm sg}^0\langle {\rm f}|\nu\rangle\langle\nu|Q_a|r\rangle\langle r|0\rangle\\&+(M_\lambda)_{\rm ge}^0(M_\mu)_{\rm es}^0(M_\nu^a)'_{\rm sg}\times\langle {\rm f}|\nu\rangle\langle\nu|r\rangle\langle r|Q_a|0\rangle]F(\nu_0)\end{aligned} \tag{8.6.10b}$$

$$\begin{aligned}C=\sum_{a,b}\sum_{{\rm s}r,\nu}&[(M_\lambda^a)'_{\rm ge}(M_\mu^b)'_{\rm es}(M_\nu)_{\rm sg}^0\times\langle {\rm f}|Q_a|\nu\rangle\langle\nu|Q_b|r\rangle\langle r|0\rangle\\&+(M_\lambda^a)'_{\rm ge}(M_\mu)_{\rm es}^0(M_\nu^b)'_{\rm sg}\langle {\rm f}|Q_a|\nu\rangle\langle\nu|r\rangle\times\langle r|Q_b|0\rangle]F(\nu_0)\end{aligned} \tag{8.6.10c}$$

$$F(\nu_0)=[(\nu_{{\rm g}0,{\rm s}r}-\nu_0)(\nu_{{\rm g}0,{\rm e}\nu}-2\nu_0-{\rm i}\Gamma_{{\rm g}0,{\rm e}\nu}/2]^{-1} \tag{8.6.10d}$$

8.6.2　三光子激发超拉曼散射

三光子激发超拉曼散射(HRS)的能级图和波矢守恒关系示于图 8-6-2. 其中图 8-6-2(a)是三光子激发 HRS 导致的斯托克斯和反斯托克斯散射的八波混频能级图，图 8-6-2(b)是相应的八波混频的相匹配图，图 8-6-2(c)是相互作用场的纵向分量的相匹配图. 图 8-6-2(a)类似于正常的受激拉曼散射的斯托克斯-反斯托克斯耦合过程，差异只是这里属于三光子吸收，而后者是单光子吸收. 在极限情形$\omega_{\rm 3R}=0$，六个泵浦光子转变成能量为$\omega_{\rm p}$ 的两个光子，且$\theta_1=\theta_2$；在一般情形$\omega_{\rm 3R}\neq0$，为达到相匹配则$\theta_1\neq\theta_2$[101]. 与图 8-6-2(b)所示的相匹配关系相对照，高能光子在小的匹配角下发射，实验观察到高能光子在稍大的匹配角下发射，归于非线性折射效应的结果[98]. 当存在自作用效应产生的强横向场限制下，如图(c)所示相匹配条件受到修正，只有相互作用波矢的纵向分量保持守恒[102].

图 8-6-3 给出了熔融硅石在三次谐波频率附近信号强度随激光照射时间变化情况. 随时间的增加信号的强度增强并引起谱的蓝移，其中心频率向三次谐波频率 500 nm 靠近. 从熔融硅石的积分输出功率和时间的依赖关系可知，短时间曝光(<10 s)下基波转换成三次谐波的转换效率约为 10^{-6}.

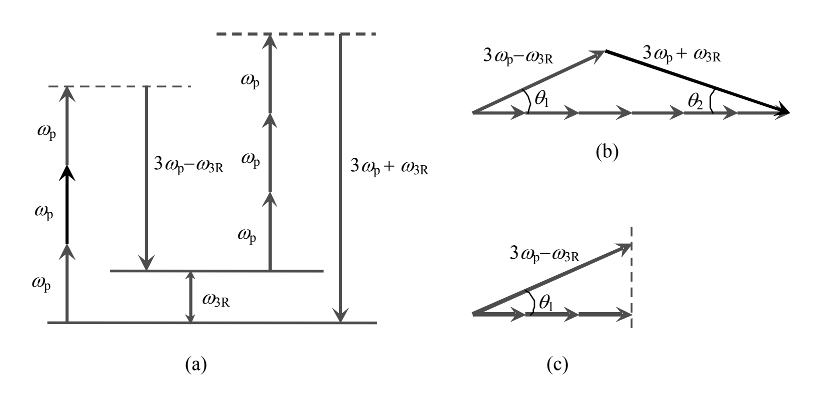


图 8-6-2　(a)三光子激发 HRS 导致斯托克斯和反斯托克斯散射的八波混频能级图，(b)八波混频的相匹配图，(c)相互作用场纵向分量的相匹配图[98].

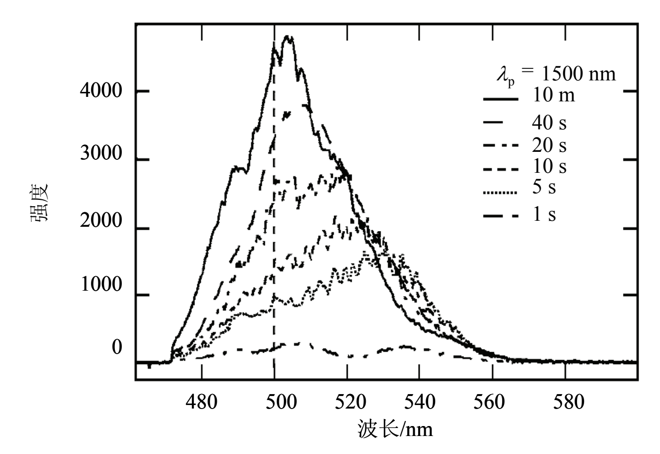


图 8-6-3　熔融硅石锥体辐射的三次谐波频率在不同的曝光时间下的空间积分输出谱[98].

8.7　相干反斯托克斯拉曼散射

相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)属于四波混频的非线性光学过程. 这一过程中三个光子或者三个波通过三阶非线性极化率与介质发生互作用，从而产生第四个波，或者 CARS 信号. CARS 信号具有两个分量，即共振分量和非共振分量. 共

振分量源于波和介质的拉曼活性振动模的互作用，这时两者的频率差等于拉曼频率；非共振分量实际上是电子型的，运用 CARS 技术难以获得这一分量. 常常采用偏振技术解决测量非共振分量的困难[103]. CARS 技术已广泛用于研究气相反应，化学生物溶液系统[87,104]. 脉冲 CARS 则能够用于研究气体和凝聚相材料的振动动力学[105~108]. 最近发展了 CARS 显微镜获得了广泛应用[109~111].

运用 CARS 和 CARS 显微镜可以研究时间分辨振动动力学，获得空间分辨和时间分辨的振动谱. 为此需满足两个主要条件: 第一个条件是为了能够分辨气相分子的振动光谱，甚至能分辨分子的转动光谱，谱分辨率必须好于 1 cm^{-1}；研究凝聚相材料的谱分辨率根据溶液动力学则要求好于 10~50 cm^{-1}. 达到这些条件，至少一个波是窄带型的. 如果是采用的啁啾脉冲，这一限制可以放宽. 第二个条件是，在研究凝聚相材料的时间分辨振动动力学时，脉冲持续期则要求相当短，达到纳秒，皮秒，或者飞秒的量级[112].

下面我们分别讨论 CARS 及其相关技术. 相干反斯托克斯拉曼椭偏(CARE)，ASTERISK 技术，拉曼感应克尔效应光谱(RIKES)，光学外差拉曼感应克尔效应(OHD-RIKES)，相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)显微镜，包括 F-CARS，P-CARS，E-CARS 和 C-CARS 以及时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射显微镜(T-CARS).

8.7.1 相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)

相干反斯托克斯拉曼散射是相干拉曼散射，是非线性拉曼散射最广泛使用的技术之一. 它是与式(8.4.1)的非线性极化率$\chi^{(3)}$，或者式(8.4.2)的非线性极化率γ有关. 它属于一个如图 8-7-1 所示的四波混频包括三次谐波发生的非线性光学过程. 考虑一个分子系统，当两个频率分别为ω_1和ω_2的激光照射在介质上，精确调谐ω_1和ω_2使得它们的差值等于介质的跃迁频率ω_R，在共振条件下ω_1的光子湮没的概率大大增加，分子回到了基态发射了一个频率为ω_{as}的反斯托克斯散射光子. 其能量守恒关系为

$$\omega_{as} = 2\omega_1 - \omega_2 = \omega_1 + \omega_R \tag{8.7.1}$$

在 CARS 四波混频系统，三阶非线性极化为[113]

$$\boldsymbol{P}_{\text{CARS}}^{(3)}(\omega_{as}) = \frac{3}{4}\varepsilon_0\chi^{(3)}(-\omega_{as};\omega_1,-\omega_2,\omega_1)\boldsymbol{E}(\omega_1)\boldsymbol{E}^*(\omega_2)\boldsymbol{E}(\omega_1) \tag{8.7.2}$$

其中$\chi^{(3)}$是反斯托克斯三阶非线性极化率，具有如下关系：

$$\chi^{(3)} = \chi_{NR} + \chi'_R + \chi''_R \tag{8.7.3}$$

式中 χ_{NR} 是非共振项，χ'_R 和 χ''_R 分别是共振项的实部和虚部.

反斯托克斯拉曼散射强度为[87]

$$I(\omega_{\mathrm{as}})=\frac{9}{16}\cdot\frac{\omega_{\mathrm{as}}^2}{n_1^2 n_2 n_{\mathrm{as}}}\left(\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}\right)^2 I^2(\omega_1)I(\omega_2)L^2\sin c^2(\Delta kL/2)$$

$$\cdot[|\chi_{\mathrm{NR}}|^2+|\chi'|^2+|\chi''|^2+2\chi_{\mathrm{NR}}\chi'^*] \tag{8.7.4}$$

图 8-7-1　相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)能级图.

上式中χ_{NR}是三阶非极化率的非共振项，χ'和χ''分别是共振项的实部和虚部，$\Delta k=2k_1-k_2-k_{\mathrm{as}}$，$L$ 是激光作用的长度，n_1，n_2，n_{as} 分别是在频率ω_1，ω_2，ω_{as} 测量的折射率.由式(8.7.4)可知，CARS 信号由四部分贡献(方括号中的四项): 第一项是非共振的背景强度；第二、三项来自$(\chi')^2$ 项和$(\chi'')^2$ 的色散贡献和共振强度；第四项来自交叉项 $2\chi_{\mathrm{NR}}\chi'$的贡献，当$\omega_1-\omega_2$调谐至拉曼共振，该值可以是正值和负值.

相干反斯托克斯拉曼散射的波矢守恒关系为

$$\boldsymbol{k}_{\mathrm{as}}=2\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2 \tag{8.7.5}$$

波矢有关的相位匹配关系有两类：一类是非共线束匹配，另一类是共线束匹配. 图 8-7-2(a)和(b)分别示出这两种相位匹配关系.

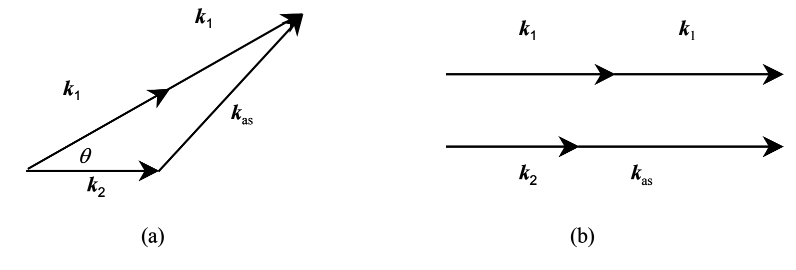


图 8-7-2　相干反斯托克斯辐射相位匹配关系: (a)非共线束匹配，(b)共线束匹配.

图 8-7-3 给出了典型的相干反斯托克斯拉曼散射实验系统方框图. 相位匹配角为θ，频率为ω_1和ω_2的两束激光经透镜 L1 聚焦到样品 S，透镜 L2 对频率为ω_{as}的反斯托克斯辐射进行准直，光阑 I 则将ω_{as}从ω_1和ω_2中初始空间鉴别出来. 棱镜 P 是频率色散元件，用作频率为ω_{as}的 CARS 检测的同步调谐. 检测器 D 是宽带二极管或者光电倍增管，紧接着的是包含波形电子学的放大器 A，信号平均器 SV，例如 boxcar 积分器，最后到达数据显示器 DP 给出图谱. 图中两个激光器可以一个固定(例如固定ω_1)，另一个ω_2 可调，输出的反斯托克斯ω_{as}(参量过程产生)的频率不断地变化. 尽管来自ω_1 和ω_2 频率的反斯托克斯ω_{as} 相匹配场的空间滤波程度相当高，但是仍然有一部分ω_1 和ω_2 场从透镜和样品窗口朝反斯托克斯波矢 k_{as} 方向散射，需要采用频率色散元件 P 予以解决. 这样的两个激光器配置下当ω_2扫描范围较大时(几个波数)，需要设置在检测器 D 前面的色散元件 P 进行同步调谐才能检测到ω_{as}信号. 当ω_1和ω_2均来自可调激光器时，只需要将两个激光束调谐在适当的相对速率，维持 $2\omega_1-\omega_2$ 不变.

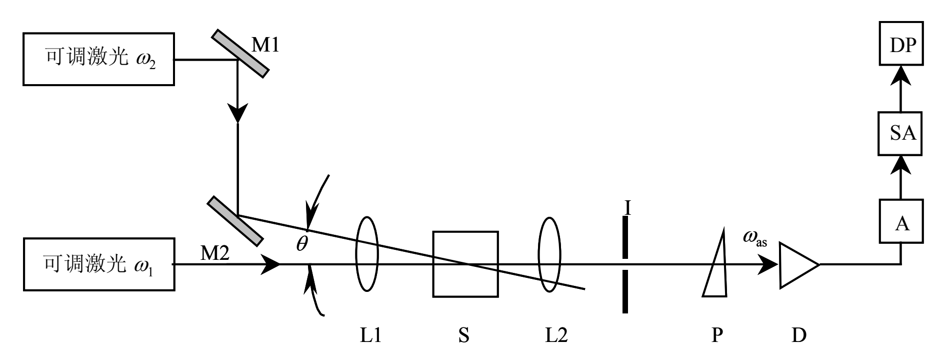


图 8-7-3　相干反斯托克斯拉曼散射系统(CARS): M1，M2 反射镜(100%反射率)，L1，L2 聚焦透镜，S 样品，I 光阑，P 棱镜，D 检测器，A 放大器，SA 信号平均器，DP 显示器[87].

8.7.2　相干反斯托克斯椭偏(CARE)

由式(8.7.3)可知，CARS 技术中出现非共振的背景，为了抑制该背景，可以在泵浦激光和探测激光之间插入一个与光束呈一定角度的线性偏振器，再在样品后通过一个检偏器(格兰棱镜检偏器). 整个实验装置示意图示于图 8-7-4，形成了所谓的相干反斯托克斯椭偏(CARE)系统. 图中的插入的$\lambda/2$ 波片可以任意旋转ω_2 束相对于ω_1 束偏振方向的偏振角φ. 对于在 CCl_4 中 0.4 mol 苯测量的 CARE 谱和 CARS 谱的比较得到，CARE 谱中 992 cm^{-1} 处苯拉曼模的非共振背景比 CARS 谱中的相应模抑制了 4 个数量级[114]. CARE 技术的另一个优点是由 CARE 得到的ω_{as}谱或者正比于共振三阶极化率的实部或者虚部，也即色散型或共振型的线型. 只要应用比率模式，旋转分析器 G 使其偏离零 θ 位置就能实现. 相对于同时产生非

共振背景的 CARS 技术——拍频模式，这是一种外差工作模式或者干涉模式[115]，是测定拉曼模的退偏度的一种灵敏的方法[116].

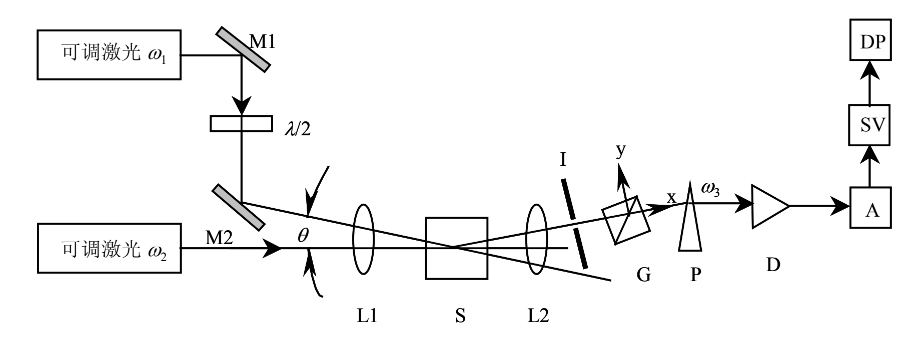


图 8-7-4　相干反斯托克斯椭偏测量方框图: M1，M2 反射镜(100%反射率)，L1，L2 聚焦透镜，S 样品，I 光阑，G 格兰棱镜偏振器，P 棱镜，D 检测器，A 放大器，SV 信号平均器，DP 显示器[87].

8.7.3　ASTERISK 相干拉曼技术

图 8-7-5 是 ASTERISK 相干拉曼实验系统. 三个激光器发出不同偏振的激光束按照$\omega_1-\omega_2+\omega_3=\omega_4$的关系进行调谐，因此$\omega_2$固定的情况下，当$\omega_1$增加的同时，$\omega_3$必须减小. 当调谐至$\omega_1-\omega_2=\omega_R$时则产生信号场$\omega_4$. 极化分束器 PB 将$\omega_2$和$\omega_3$束结合在一起，通过 M2 镜子和聚焦透镜 L1 与ω_1重合聚焦在样品 S 上. 尽管ω_1和ω_3只差几个波数，$2\omega_1-\omega_2$和$2\omega_3-\omega_2$的混频过程在$\boldsymbol{k}_4$方向产生相位匹配场，频率色散元件 P 用来抑制这些场. 透镜 L2 除了收集信号外，还准直信号场. 光阑 I 起到输入和输出场的空间滤波作用. D，A，SA 和 DP 的功能和图 8-7-3 的 CARS 系统中描述的相同. 在 CARS 型的实验中，非线性的背景信号是普遍出现的现象. 这

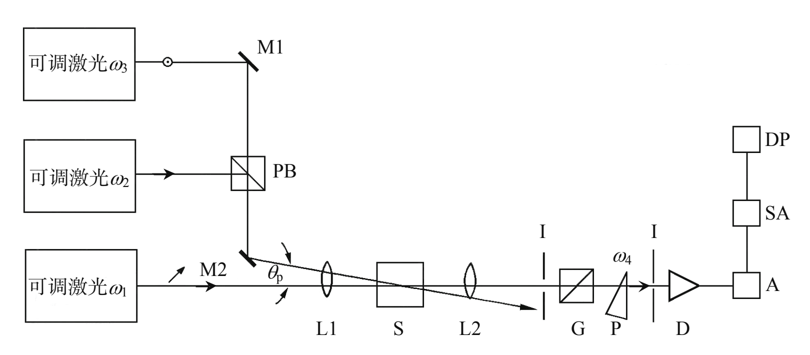


图 8-7-5　ASTERISK 相干拉曼系统. M1，M2 反射镜(100%反射率)，PB 极化分束器，L1，L2 聚焦透镜和收集透镜，S 样品，I 光阑，G 格兰棱镜偏振器，P 色散棱镜，D 检测器，A 放大器，SA 信号平均器，DP 显示器[84].

是一个频率无关的对光混频系数$\chi^{(3)}$产生的贡献. 对应强的拉曼模这一贡献比信号弱, 然而对于弱的拉曼模, 强的背景噪声则掩盖了信号. ASTERISK 相干拉曼技术是为了克服困难产生的[117].

ASTERISK 技术涉及三个输入激光束和一个输出信号之间的四波混频的过程, 它们之间波矢有关的相位匹配关系示于图 8-7-6. 对于二硫化碳中 0.3mol 的苯的 992 cm^{-1} 拉曼模的 CARS 和 ASTERISK 测量表明, ASTERISK 谱的非共振背景比 CARS 谱低 3 个数量级[117].

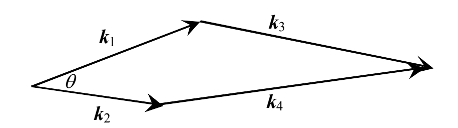


图 8-7-6 ASTERISK 的相位匹配关系, $\boldsymbol{k}_1$, $\boldsymbol{k}_2$, $\boldsymbol{k}_3$ 是入射激光束的波矢, $\boldsymbol{k}_4$ 是信号波矢.

8.7.4 拉曼感应克尔效应光谱(RIKES)

在前面介绍的两种相干拉曼技术 CARE 和 ASTERISK 出现以前, 拉曼感应克尔效应光谱(RIKES)已经出现, 它是原子分子偏振光谱仪在拉曼领域的一种仪器版本[118]. RIKES 技术主要抑制非共振背景和无需满足相匹配条件. 图 8-7-7 是整个实验系统配置图. 可调激光器发出的线性偏振光经过宽带的 1/4 波片变成圆偏振光, 探测束可来自一个固定的激光器(是线偏振的). 两束光通过双色镜 M2 达到共线, 省去了相匹配的限制. 透镜 L1 将共线的两束光聚焦到样品 S, 透镜 L2 则对输出信号进行校准, 偏振分析器格兰棱镜 G 抑制探测分量 $E_y(\omega_2)$, 让信号场 $E_x(\omega_2)$ 通过. 色散元件(或装置)P 的作用是分开透过 G 的ω_1 和ω_2 两束光, 去掉非共线泵浦, 探测重叠情况下的正向散射ω_1 束. 假如探测束是窄带的, 那么 P 可以是一个干涉滤波器, 在调谐ω_1 时每当ω1$-\omega_2 = \omega_R$, 光透过 G; 如果探测束调谐在宽带情

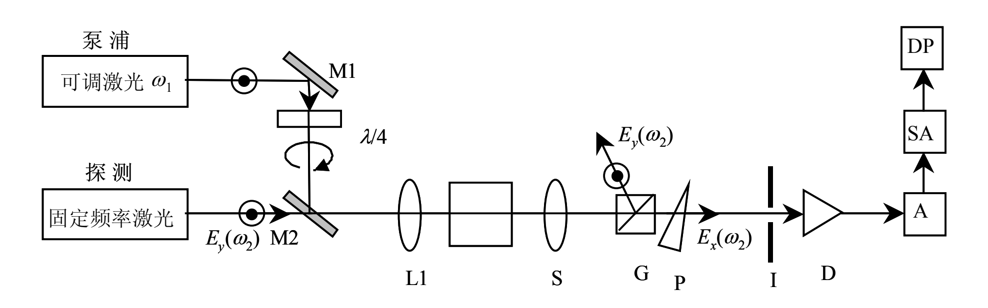


图 8-7-7 拉曼感应克尔效应光谱仪系统(RIKES). M1, M2 反射镜(100%反射率), L1, L2 聚焦透镜和收集透镜, S 样品, I 光阑, G 格兰棱镜偏振器, P 色散棱镜, D 检测器, A 放大器, SA 信号平均器, DP 显示器[87].

形，P 则是一个色散光谱仪(带有多通道的检测器 OMA 或者 CCD 相机)置于光的出射平面位置，否则 D 可以是二极管或者光电倍增管 PMT，其余部件装置则和 CARS 中介绍的一样.

用同样的样品，CCl_4 中 0.5mol 苯的 CARS 谱和 RIKES 谱的比较，后者抑制了非线性的非共振背景. 一种改进型的 RIKES 技术是: ω_1 束由 1/4 波片从线偏振光变成圆偏振光后，不与ω_2 共线，独自通过聚焦透镜会聚在样品上; 路径上装置另一个聚焦透镜和一个格兰棱镜的ω_2 束也独自聚焦到样品. 紧跟着由一块补偿板(可以是一块专用补偿器或者应变玻璃窗)置于图 8-7-7 中的收集准直透镜 L2 位置，而将透镜 L2 紧跟着 G，去掉后面的 P，其余照样不变[119]. 改进型 RIKES 减少了光学元部件，省去了色散元件(或装置)P，但增加必须满足的相匹配条件.

8.7.5　光学外差拉曼感应克尔效应光谱(OHD-RIKES)

光学外差拉曼感应克尔效应光谱(OHD-RIKES)是在拉曼感应克尔效应光谱(RIKES)技术上发展的一种相干拉曼技术.其光路显示在图 8-7-8. 与 RIKES 相比，OHD-RIKES 多了局域振子 $E_{LO}(\omega_2)$光路，即探测束从分束器 BS1 反射后的一支光路. 图中标出了局域振子场占探测束场的 $\sqrt{\eta}\,E_x(\omega_2)$. 这小部分的局域振子场通过 1/2 波片围绕 x 轴旋转，经减速板 R 调节得到一定的相位. 分束器 BS2 和拉曼克尔效应(RIKE)场 $E_R= E_x(\omega_2)$相结合进行检测. BS2 以后的光学元器件与上述几种相干拉曼技术的配置类同. 为产生适当的局域振子相位和振幅，除了上述的一支光路完成外，还可以通过如下的方法完成: 与常规的 RIKES 不一样，将这里的格兰棱镜 G 可以稍作旋转，并将插入泵浦束的 1/4 波片的主轴稍微偏调，探测偏振成了椭圆形的 $E(\omega_2)=E(\omega_2)y\pm i\sqrt{\eta}\,E(\omega_2)x$，这样就用不着那支附加的光路. OHD-RIKES 技术既可以测量三阶极化率的实部，也可以测量它的虚部[115].

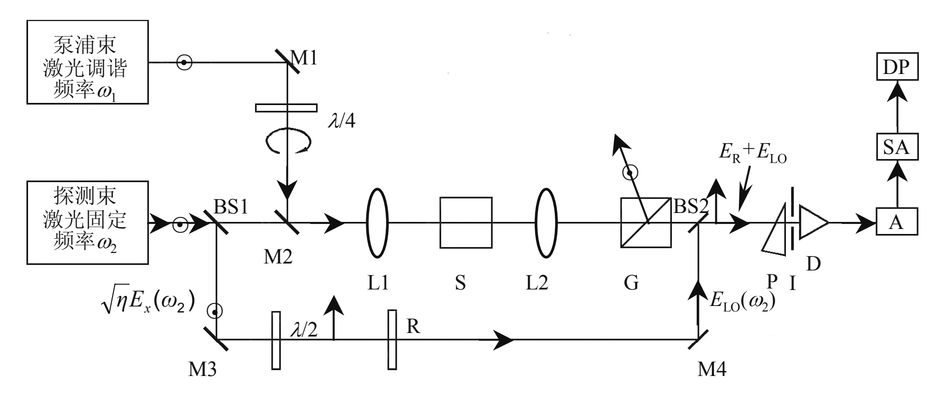


图 8-7-8　光学外差拉曼感应克尔效应(OHD−RIKES). M1~M4 反射镜(高反射率)，BS1 和 BS2 分束器，S 样品，L1 和 L2 聚焦透镜和收集透镜，G 格兰棱镜偏振器，P 色散棱镜，I 光阑，D 检测器，A 放大器，SA 信号平均器，DP 显示器，R 相减速板[87].

实验测量 5000 ppm 苯甲酸钠在水中的拉曼谱，旋转极化分析器格兰棱镜 G 产生一个同相的局域振子波，不但记录了 1005 cm^{-1} 的拉曼模，而且测量到弱的 1025 cm^{-1} 拉曼谱线.

8.8 相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)显微镜

荧光光谱学是研究细胞生物学的重要技术，然而存在光漂白和对细胞官能产生干扰的缺欠. 红外影像和拉曼影像是研究振动光谱的常用技术，前者因需采用长的激发波长而影响了空间分辨率，且不适合于对含水材料的检测研究，后者因采用短的激发波长避免了上述困难. 但是共焦拉曼显微影像技术需要在较高的激光功率下工作，而且受到样品荧光背景的干扰. 这样的自发拉曼散射的弱点可以通过在CARS基础上发展的多光子显微镜得以克服. CARS显微镜是一个三阶非线性光学过程. 在相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)中，当泵浦束ω_p和斯托克斯束ω_s 的频率差调谐到介质的拉曼活性振动带时，在反斯托克斯频率$2\omega_p-\omega_s$的 CARS 信号会共振增强，这被用于调节 CARS 显微镜的振动衬度. 在 CARS 基础上发展起来的多光子显微镜属于非线性相干显微镜，是研究振动影像的重要技术. 三维 CARS 影像激励发展了 CARS 显微镜[120]. 它的优点体现在如下几个方面: ①CARS 是一个相干过程，反斯托克斯辐射是一个相长干涉，因而 CARS 信号比自发拉曼信号强，而且方向性好，收集效率高；②由于反斯托克斯信号频率高于激光激发频率，即使存在荧光仍可测量 CARS 信号；③CARS 信号与泵浦场强的二次方、斯托克斯场强的一次方呈比例，因而小的体积可以产生强的信号，且空间分辨率高. 正如前面章节所述，CARS 的主要存在问题是来自电子对三阶极化率贡献产生的非共振背景，而且当存在双光子电子共振时非共振背景还得到增强，产生所谓的双光子增强背景[121]. 这样的背景限制了检测灵敏度. 一般抑制非共振背景的方法是利用共振和非共振 CARS 场的极化差来达到. 为抑制背景提高信噪比,采取的措施是: ①采用窄谱带的近红外脉冲替代可见光脉冲并在共线几何组态下进行测量. 这是因为近红外脉冲可避免双光子电子共振[122]. ②采用外检测技术有效地降低背景，提高了灵敏度[123]. ③发展双共振干涉技术[124]，通过脉冲序列 CARS 显微镜[125]，极化 CARS 显微镜[126]等技术有效地降低非共振背景. 近来采用两个独立运作的光学振荡器控制两个激光脉冲的时间重合性技术提高了图像质量. 由于固有的多光子过程，CARS 信号的强度直接和输入脉冲的时间重叠有关. 相关脉冲之间随时间的跳变引起信号的起伏，导致图像的质量下降. 为了获得高质量的图像，可采取脉冲同步有源反馈，使泵浦和斯托克斯脉冲之间的时间跳变比相关脉冲的宽度小得多得以解决. 最近在飞秒激光系统采用高次谐波锁模技术，例

如借助快速光电二极管能够同时从每个激光器检测到基波(脉冲重复率 80 MHz)和 175 次谐波(14GHz)技术[127]，从而使时间跳变达到非常小[122]. 例如两个脉宽为 80fs 的飞秒激光之间的时间跳变低于 1fs，从而大大提高 CARS 显微镜的图像质量[128,129].

CARS 需满足如下相匹配条件: $|\Delta k\cdot l| \ll \pi$，这里波矢的适配$\Delta k = k_{as} - (2k_p - k_s)$，$l$ 是相互作用长度，$\pi/\Delta k$ 是相干长度. 在这一长度得到信号的第一最大值. 在正向检测的共线几何组态，CARS 显微镜的波矢失配$\Delta k = [n_{as}\omega_{as} - (2n_p\omega_p - n_s\omega_{as})]/c$，其中 n_p，n_s，n_{as} 和ω_p，ω_s，ω_{as} 分别表示泵浦束，斯托克斯束和反斯托克斯束下的折射率和频率. 在非共线几何组态，CARS 显微镜采用折叠 boxcar 几何组态以减小波矢失配，增大相互作用长度，两种几何组态相比，显然共线几何组态具有高的空间分辨率和图像质量[120].

8.8.1　CARS 显微镜的模式

相干反斯托克斯拉曼散射显微镜具有多种工作模式，图 8-8-1 给出了 4 种常用的模式，关于时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射显微镜则将单列一节予以介绍. 这 4 种模式是: (a) 正向检测 CARS 显微镜(F-CARS)，泵浦束和斯托克斯束是平行偏振的组态; (b)正向检测的垂直偏振 CARS 显微镜(P-CARS); (c)外向检测 CARS 显微镜(E-CARS)，泵浦束和斯托克斯束是平行偏振的; (d)在泵浦束行进方向检测的反向传播 CARS 显微镜(C-CARS)，泵浦束和斯托克斯束均为平行偏振组态. 具有这些模式的 CARS 显微镜特点是[130]: F-CARS 显微镜能够在低的激光激发功率下得到强的信号，然而来自散射体和溶剂的非共振背景较强，往往淹没共振的 F-CARS 信号；E-CARS 显微镜和 C-CARS 显微镜的光束几何组态引入相位失配，这好比是一个尺寸过滤器，有效地抑制溶剂的信号. 这两种组态显微镜的信号从小的散射体产生或者从尺寸相当的两个介质的界面产生的具有不同的三阶非线性极化率. E-CARS 信号由于界面的正向 CARS 信号的背反射而变得复杂化，C-CARS 则避免了背散射问题，但是操作更困难. P-CARS 显微镜能有效地降低来自散射体和溶剂的非共振背景，实际的测量中散射体会对激光激发场和信号场产生双折射，形成附加的衬度. 它是和频率无关的，因此通过调谐激光频率可予以区分. F-CARS 适合于某些振动模，例如 C—H 伸缩振动模的振动影像记录，其共振 CARS 信号很强. E-CARS 可以记录掩埋在非线性介质中小尺寸散射体的振动影像，并具有高的灵敏度. P-CARS 的振动影像能够通过抑制溶剂和拉曼散射体的非共振背景提高振动谱的衬度.

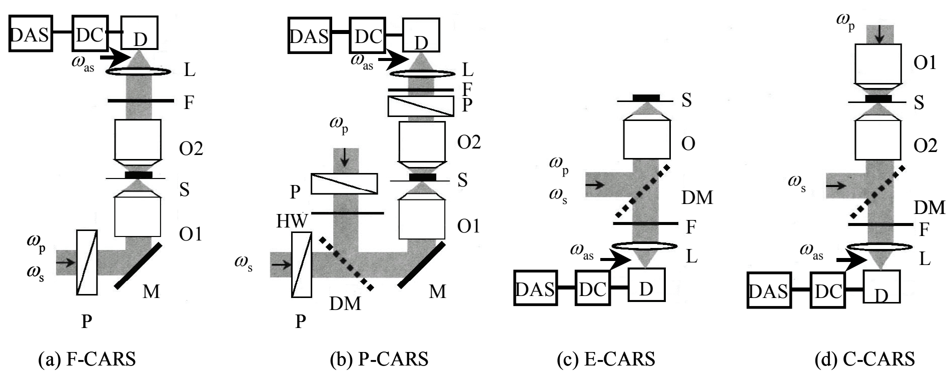


图 8-8-1 相干反斯托克斯拉曼散射显微镜: (a)平行偏振的泵浦和斯托克斯束正向检测CARS显微镜(F-CARS)，(b)垂直偏振的正向检测的偏振CARS显微镜(P-CARS)，(c)平行偏振的泵浦和斯托克斯束外向检测CARS显微镜(E-CARS)，(d)平行偏振的泵浦和斯托克斯束，在泵浦束行进方向检测的反向传播CARS显微镜(C-CARS)，ω_p泵浦频率，ω_s斯托克斯频率，ω_{as}反斯托克斯频率，P极化偏振器，M反射镜，DM双色镜，HW 1/2波片，QW 1/4波片，O，O1 O2物镜(O2 油镜)，S样品，F滤波器，L透镜，D检测器，DC数字计算器，DAS数据采集系统[130].

8.8.2 CARS显微镜的基本理论

考虑一个角频率为ω_p的泵浦束和角频率为ω_s的斯托克斯束沿着z方向传播，泵浦束沿x轴线性偏振，斯托克斯束沿着与x轴呈ϕ角度的方向偏振(图8-8-2). 假定$\omega_p-\omega_s$与分子振动是共振的，入射束与样品相互作用产生三阶极化，它包含两项，一项是共振部分P^R，另一项是非共振部分P^N. 共振部分和非共振部分的x分量和y分量为

$$P_x^R = 3\chi_{1111}^R E_p^2 E_s^* \cos\phi\ , \qquad P_y^R = 3\chi_{2112}^R E_p^2 E_s^* \sin\phi \tag{8.8.1}$$

$$P_x^N = 3\chi_{1111}^N E_p^2 E_s^* \cos\phi\ , \qquad P_y^N = 3\chi_{2112}^N E_p^2 E_s^* \sin\phi \tag{8.8.2}$$

系统没有电子共振情况下，非共振的三阶极化率χ^N是一个与频率无关的实部. 非共振CARS场的退偏度$\rho^N = \chi_{2112}^N / \chi_{1111}^N$. 非共振极化$P^N$与$x$轴呈$\alpha$角度具有如下表式:

$$P^N = 3\chi_{1111}^N E_p^2 E_s^* \cos\phi / \cos\alpha \tag{8.8.3}$$

其中α和ϕ之间具有关系$\tan\alpha = \rho^N \tan\phi$.

非共振背景部分可以通过在检测器前面插入一个检偏器，让其偏振方向垂直于P^N予以去除. 共振极化P^R的两个分量沿垂直于P^N方向的投影为

$$P_{\perp} = 3E_{\mathrm{p}}^2 E_{\mathrm{s}}^* \chi_{1111}^{\mathrm{R}} (\cos\phi \sin\alpha - \rho^{\mathrm{R}} \sin\phi \cos\alpha) \tag{8.8.4}$$

其中 $\rho^{\mathrm{R}} = \chi_{2112}^{\mathrm{R}} / \chi_{1111}^{\mathrm{R}}$，是共振 CARS 场的退偏度，也等于没有电子共振情况下自发拉曼散射的退偏度，并且$\rho^{\mathrm{N}} = 1/3$[126]. 理论上来自 $P_{\perp}$的信号是没有背景的，实际上存在残余的背景，这是因为光路上光学元件的双折射和聚焦时的极化扰偏的结果. 我们知道消光系数定义为检偏器旋转时获得的最大信号和最小信号的比值. 假定非共振背景的消光系数是 r，振动衬度有

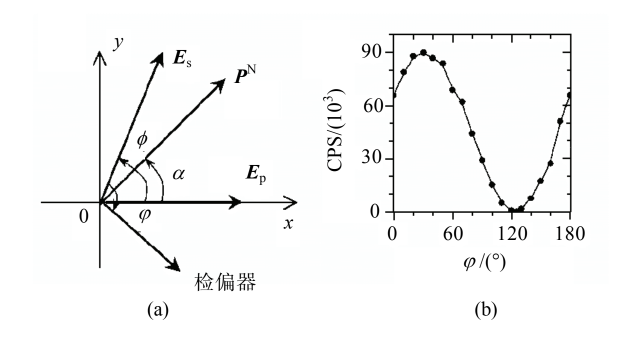


图 8-8-2　(a)泵浦束 E_{p}，斯托克斯束 E_{s}，CARS 非共振信号，检偏器偏振矢量几何关系，(b)水-玻璃界面的非共振 CARS 信号(计数/秒)和φ(检偏器偏振矢量和 x 轴的夹角)，$\varphi\sim30^{\mathrm{o}}$的最大计数和$\varphi\sim120^{\mathrm{o}}$的最小计数之比= 600:1[122].

$$rP_{\perp}^2 / (P^{\mathrm{N}})^2 = r(\chi_{1111}^{\mathrm{R}} / 2\chi_{1111}^{\mathrm{N}})^2 (1 - \rho^{\mathrm{R}} / \rho^{\mathrm{N}})^2 \sin^2 2\alpha \tag{8.8.5}$$

由式(8.8.7)可知，$\alpha = 45^{\mathrm{o}}$ 振动衬度最大. 按照上述的关系式 $\tan\alpha = \rho^{\mathrm{N}} \tan\phi$ 和数值 $\rho^{\mathrm{N}} = 1/3$，则有 $\phi = \arctan^{-1}(3\tan\alpha)$.

P-CARS 显微镜可以用于观测拉曼带的影像($\rho^{\mathrm{R}} \neq \rho^{\mathrm{N}}$)，如果共振 CARS 场的退偏度$\rho^{\mathrm{R}} = 0$，与平行偏振激发束的组态(图 8-8-1 所示的 F-CARS 和 E-CARS 显微镜中给出的ω_{p}和ω_{s}的偏振态)相比，图像衬度提高 $r/4$ 倍.

8.8.3　CARS 显微镜的工作原理

前面我们介绍了 CARS 显微镜的四种常用的工作模式.下面我们以 P-CARS 模式为例讨论 CARS 显微镜的基本工作原理. 图 8-8-3 给出了 P-CARS 的光路图. 泵浦束和斯托克斯束是同步的线偏振的近红外脉冲列. 泵浦束的偏振方向由半波片 HW 调节，1/4 波片 QW 用于补偿泵浦场下双色镜 M1 产生的双折射. 泵浦束和斯托克斯束通过双色镜 M1 后经反射镜 M2 到达物镜 O1，它们被物镜会聚在样品 S 上. 散射信号由物镜 O2 收集后通过极化偏转器 P，滤波器 F，由聚焦透镜 L 聚焦至雪崩光电二极管探测器 D，最后由数字计算器 DC，数据采集系统 DAS 进行数字处理. 实验上对水-玻璃界面的非共振CARS信号(计数/秒)和φ(检偏器偏振矢量

和 x 轴的夹角)之间的关系进行了测量，在检测器上测量泵浦束和斯托克斯束的消光率达到 120∶1 左右. 如图 8-8-2(b)所示，$\varphi\sim30^{\circ}$ 的最大计数和 $\varphi\sim120^{\circ}$ 的最小计数之比等于 600∶1，这是得到的非共振 CARS 的最大消光率. 因而 CARS 显微镜的图像衬度，质量得到大大提高. CARS 是一类三阶非线性光学过程，入射场的退偏振分量对 CARS 信号几乎没有什么贡献.

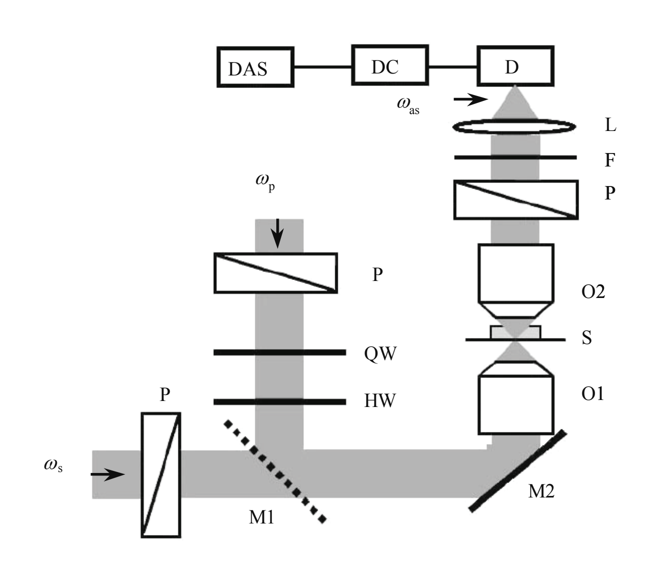


图 8-8-3　偏振相干反斯托克斯散射显微镜系统: P 极化偏振器, M1 双色镜, HW 1/2 波片, QW 1/4 波片，M2 反射镜，O1 物镜(数值孔径 NA=1.2)，S 样品，O2 油镜(NA=1.4)，F 滤波器，L 透镜，D 雪崩光电二极管检测器，DC 数字计算器，DAS 数据采集系统[122].

8.8.4　时间分辨 CARS 显微镜(T-CARS)

时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射显微镜(T-CARS)是在 CARS 显微镜基础上发展起来的一类非线性相干振动光谱显微镜，它不仅提供光谱的时域信息，而且能够将 CARS 显微镜中非共振背景从共振相干信号分离出来，从而去除来自样品以及包含样品的溶剂的非共振相干背景，提高 CARS 显微镜的测试灵敏度.

T-CARS 的基本思想是在三个频率不同的入射场: 泵浦脉冲场($E_{p1}(r, t)$)，斯托克斯场($E_s(r, t)$)和探测脉冲场($E_{p2}(r, t)$)中，将泵浦场和斯托克斯场在时间上重叠对样品进行脉冲极化，第三个探测脉冲经 τ 时间延迟后与样品发生相互作用，探测诱发极化的弛豫过程，得到分子振动的拉曼自由感应衰减信息. 有关入射场的空间分布和 CARS 显微镜中反斯托克斯信号的产生见文献[131].

考虑入射场和反斯托克斯信号场的包络在光场聚焦体积内是均匀的，当电子相位差比分子系统的核动力学以及光脉冲快得多的情况下，时间分辨的 CARS 信

号可以表示为[132]

$$S(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t \, |\boldsymbol{P}^{(3)}(\tau,t)|^2 \tag{8.8.6}$$

其中三阶极化率为

$$\boldsymbol{P}^{(3)}(\tau,t) = -E_{\mathrm{p2}}(t)\int_{0}^{\infty} \mathrm{d}t_2 E_{\mathrm{p1}}(t+\tau-t_2) E_{\mathrm{s}}^{*}(t+\tau-t_2)$$

$$\times \exp[\mathrm{i}(\omega_{\mathrm{p1}}-\omega_{\mathrm{s}})t_2]\alpha(t_2) \tag{8.8.7}$$

式(8.8.9)中α是样品的线性极化率响应关联函数，当三个入射场和反斯托克斯场在平行偏振下，该系数具有如下关系[133, 134]:

$$\alpha(t_2,\Theta,\Phi,\Psi) = A_{nr}\delta(t_2) + \sum_{l} A_l^{\mathrm{a}} \exp(-200\mathrm{i}\pi c\nu_l t_2)$$

$$\times\{(\rho_l^{-1}-\frac{4}{3})\exp(-t_2/T_{2l}) + \frac{4}{3}\exp[-t_2(T_{2l}^{-1}+T_{\mathrm{or},l}^{-1})]\} \tag{8.8.8}$$

式中δ函数代表系统的非共振电子响应，l 代表拉曼活性振动模，A_l^{a} 各向异性振幅阻尼指数，ν_l 中心波数=$10^{-2}\omega_l/(2\pi c)$(单位为 cm^{-1})，T_{2l} 振动相移时间，$T_{\mathrm{or},l}$ 旋转关联时间，ρ_l 退偏度，这些参量可以通过样品的自发极化控制的拉曼光谱测量得到. α 的各向同性分量$\alpha^{\mathrm{i}}(\nu)$和各向异性分量$\alpha^{\mathrm{a}}(\nu)$; 各向同性和各向异性洛伦兹拉曼线型 w_l^{i}， w_l^{a} 有

$$\alpha^{\mathrm{i}}(\nu) = \alpha^{-1}(\nu) - \frac{4}{3}\alpha_{\perp}(\nu) \tag{8.8.9a}$$

$$\alpha^{\mathrm{a}}(\nu) = \alpha_{\perp}(\nu) \tag{8.8.9b}$$

$$w_l^{\mathrm{i}} = 10^{-2}/\left(\pi c T_{2,l}\right) \tag{8.8.9c}$$

$$w_l^{\mathrm{a}} = (T_{2l}^{-1}+T_{\mathrm{rc},l}^{-1})/\left(100\pi c T_{2,l}\right) \tag{8.8.9d}$$

假定入射激光的时间场波络具有高斯型分布 $E_m(t)=\exp[-2\ln 2t^2(\varDelta_m)^2]$, 其中$\varDelta_m$是激光脉冲半高宽，$\nu_m$ 是激光脉冲中心波数，则运用式(8.8.4)~(8.8.6)可以对 T-CARS 测量进行数值模拟.

时间分辨相干反斯托克斯拉曼散射显微镜(T-CARS)的实验装置示意图示于图 8-8-4. T-CARS 实际上是由两部分构成的，图的左边是时间分辨部分，图的右列是一类 CARS 显微镜系统，比较图 8-8-1 和图 8-8-3 可知，这是一列 P-CARS 显

微镜系统，不过在检测器 D 以后，数字计算器 DC，数据采集系统 DAS 没有像上述两个图那样标出而已. 钛宝石激光器泵浦光参量放大器(如 RegA9000/OPA) 产生 250 kHz 重复率的三个不同波长的飞秒脉冲列，其中λ_1是钛宝石基波波长，λ_2和λ_3 分别是参量放大器的信号波长和闲置波长. 探测束和泵浦束的频差应避免共线组态下的两束干涉. 这三束光在聚焦前均独立扩束至束直径和物镜的背孔径匹配(例如物镜采用尼康牌油镜 Nikon Plan Apo Oil，60×NA=1.4)，沿 x 轴偏振，共线重叠进入倒置的光学显微镜(例如 Nikon TE 300). 强度关联测量给出三束脉冲的半高宽Δ_m (m=1，2，3)分别为Δ_1=185 fs，Δ_2=85 fs，Δ_3=115 fs，相应的转换极限谱带宽度分别为 80 cm^{-1}，173 cm^{-1}，128 cm^{-1}. 两条可变延迟线 VD 用于控制时间重叠和不同脉冲序列间的延迟. 频率为ω_{as}的反斯托克斯信号由放置正前方的透镜收集，通过干涉带通和全息限波滤波器隔离，再经检偏器到达雪崩光电二极管(SPCM-AQR15). 影像则相对于固定激光束对样品进行光栅扫描获得.

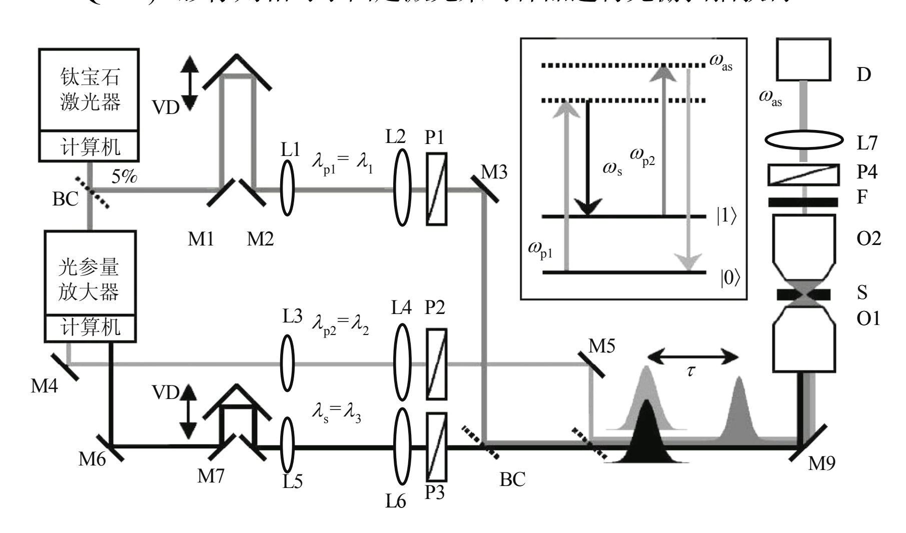


图 8-8-4　时间分辨相干反斯托克斯散射显微镜系统: BC 双束耦合器，M1~M9 反射镜(高反射率)，VD 可变延迟线，L1~L7 透镜，P1~P4 极化偏振器，O1 和 O2 物镜，S 样品，F 滤波器，D 检测器[131].

运用 T-CARS 技术对 1μm 直径聚苯乙烯小球在水中的时间和空间分辨相干反斯托克斯拉曼光谱进行了实验测量和理论拟合，结果示于图 8-8-5. 图(a)是激光聚焦在聚苯乙烯小球上并调谐到拉曼频移中心频率 3054 cm^{-1} 时得到的无拉曼感应衰减(RFID). 插入图显示了所有相干激发的振动模，测量的自发拉曼光谱的平行分量已分解成三个洛伦兹分量的线型，它们是苯环的芳香 CH 伸缩模，中心频率在 3035 cm^{-1}, 3051 cm^{-1} 和 3061 cm^{-1}[135]. 圆点和方块是激光分别聚焦于聚苯乙烯小球和水测量到的实验结果，无拉曼感应衰减(RFID)开始时呈快速衰减，接着

以时间常数(390 fs)呈单一指数式衰减，与重新出现在$\tau\approx$1280 fs 的量子拍频相叠加. 衰减常数 390 fs 的时域最快特性相当于频域的最宽特性，3035 cm^{-1} 共振的半高宽 FWHM=15.4 cm^{-1}，由此给出 $T_2/2\approx$345 fs，量子拍频周期约等于 1280 fs (3035 cm^{-1} 和 3061 cm^{-1} 模拍频的差频为 26 cm^{-1}). 数值拟合得到的曲线与实验数据的衰减特性相吻合. 图(b)沿空白线方向左图表示没有延迟,右图延迟了 484 fs 获得的分子振动拉曼自由感应衰减的影像和侧向强度分布. 从右图对比度说明，来自样品小球和溶剂水的非共振贡献已完全去掉. 影像的尺寸是 200 像元×70 像元，每个像元的积分时间 4.88 ms[131].

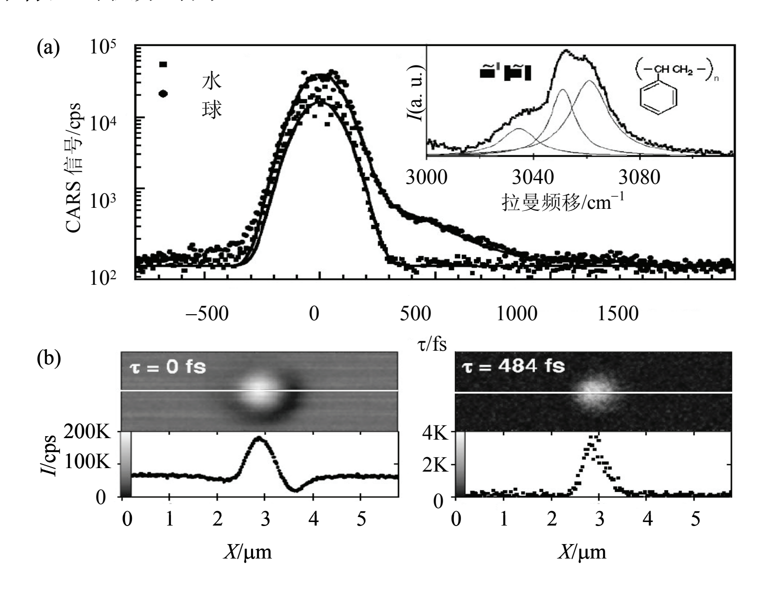


图 8-8-5　1μm 直径聚苯乙烯小球在水中的时间和空间分辨相干反斯托克斯拉曼光谱: (a)激光聚焦在球(圆点)和水(方块)测量到的和模拟(曲线)的衰减特性. 插入图是自发拉曼光谱的平行分量,并已分解成洛伦兹分量; (b)沿空白线方向没有延迟(左图)和延迟 484fs(右图)获得的分子振动拉曼自由感应衰减的影像和侧向强度分布. 影像的尺寸 200×70 (像元)^2，每个像元的积分时间 4.88 ms. 测试的条件: $\lambda_{p1}=\lambda_1=714.6$ nm，$\lambda_{p2}=\lambda_2=798.1$ nm，$\lambda_s=\lambda_3=914.1$ nm，相应的拉曼频移中心峰位 3054 cm^{-1}，每束的平均功率约 43μW[131].

参　考　文　献

[1]　Maiman T H. Nature，1960，187: 493

[2]　Hellwarth R W. Bull Am Phys Soc，1961，6: 414

[3]　Mocker H W，Collins R J. Appl Phys Lett，1965，7: 270

[4]　Hargrove L E，Fork R L，Pollack M A. Appl Phys Lett，1964，5: 4

[5]　DeMaria A J，Stetser D A，Heinan H. Appl Phys Lett，1966，8: 174

[6]　Shank C V，Ippen E P. Appl Phys Lett，1976，24: 373

[7]　Fork R L，Greene B I，Shank C V. Appl Phys Lett，1981，38: 671

[8] Valdmanis J A，Fork R L. IEEE J Quantum Electron，1986，22: 112
[9] Zewail A. The Chemical Bond，Structure and Dynamics. Boston: Academic Press，1992
[10] Goebel E O，et al. J Lumin，1981，24: 573
[11] Valdmanis J A，Fork R L，et al. Opt Lett，1985，10: 131
[12] Fork R L，Shank C V，Yen R T. Appl Phys Lett，1982，41: 223
[13] Ripin D J，Chudoba C，Gopinath J T，Fujimoto J G，Ippen E P，Morgner U，Kartner F X，Scheuer V，Angelow G，Tschudi T. Opt Lett，2002，27: 61
[14] Uemura S，Torizuka K. OSA Trends Opt Photonics Ser，1999，26: 410
[15] Chudoba C，Fujimoto J G，Ripin D J，Ippen E P，Haus H A，Morgner U，Kartner F X，Scheuer V，Corkum P. Nature，2000，403: 845
[16] Spence D E，Kean P N，Sibbett W. Optics Letters，1991，16: 42
[17] Paul P M，Toma E S，Breger P，Mullot G，Auge F，Balcou P，Muller H G，Agostini P. Science，2001，292: 1689
[18] Hertz E，et al. Phys Rev A，2001，64: 051801
[19] Huang Y，et al. J Phys Chem B，2002，106: 10041
[20] Kapteyn H，Murnane M. Phys World，1999，12: 31
[21] Service R F. Science，2001，292: 1627
[22] Krausz F. Phys Today，2001，14: 41
[23] Hentschel M，Kienberger R，Spielmann C，Reider G A，Milosevic N，Brabec T，Corkum P，Heinzmann U. Drescher M，Krausz F. Nature，2001，414: 509
[24] Kaplan A F，Sholnikov P L. Phys Rev Lett，2002，88: 074801-1
[25] Treacy E B. IEEE J Qu Elec，1969，QE-5: 454
[26] Fork R L，Martinez O E，Gordon J P. Opt Lett，1984，9: 150
[27] Fork R L，Brito C H，Becker P C. Opt Lett，1987，12: 483
[28] Kartner F X，Matuschek N，Schibili T，Keller U，Haus H A，Heine C，Morf R，Scheuer V，Tilsch M，Tschudi T. Opt Lett，1997，22: 831
[29] Fluck R，Jung I D，Zhang G，Kartner F X，Keller U. Opt Lett，1996，21: 743
[30] Paschotta R，Spuhler G J，Sutter D H，Matuschek N，Keller U，Moser M，Hovel R，Scheuer V，Angelow G，Tschudi T. Appl Phys Lett，1999，75: 2166
[31] Ell R，Morgner U，Kartner F X，Fujimoto J G，Ippen E P，Scheuer V，Angelow G，Tschudi T，Lederer M J，Boiko A，Luther-Davies B. Opt Lett，2001，26: 373
[32] Kartner F X，Morgner U，Ell R，Schibli T，Fujimoto J G，Ippen E P，Scheuer V，Angelow G，Tschudi T. J Opt Soc Am B，2001，18: 882
[33] Weiner A M，Leaird J S，Patel J S，Wullert J R. Opt Lett，1990，15: 326
[34] Efimov A，Reitze D H. Proc SPIE，1996，2701: 190
[35] Dugan M A，Tull J X，Warren W S. J Opt Soc Am B，1997，14: 2348
[36] Vdovin G，Sarro P M. Appl Opt，1995，34: 2968
[37] Vdovin G，Middelhoek S，Sarro P M. Opt Eng，1997，36: 1382
[38] Zeek E，Bartels R，Murnane M M，Kapteyn H C，Backus S，Vdovin G. Opt Lett，2000，25: 587
[39] Elsayed-Ali H E，Herman J W. Rev Sci Instrum 1990，61: 1636
[40] RosePetruck C， Jimenez R，Guo T，et al. Nature，1999，398: 310
[41] Othonos A. J Appl Phys，1998，83: 1789
[42] Rosker M J，Rose T S，Zewail A H. Chem Phys Lett，1988，146: 175
[43] Williams R M，ShearJ B，Zipfel W R，et al. Biophysical Journal，1999，76: 1835
[44] Tearney G J，Bouma B E，Boppart S A，et al. Opt Lett，1996，21: 1408
[45] Wynne K，Hochstrasser R M. Advances in Chemical Physics，1999，107: 263

[46] Grasselli J G，Snavely M K，Bulkin B J. Phys Report，1980，65: 231
[47] Lednev I K，Karnoup A S，Sparrow M C，Asher S A. J Am Chem Soc，1999，121: 4076; 121: 8074
[48] Esposito A P，Reid P J，Rousslang K W. J Photochem and Photobiol A Chemistry，1999，129: 9
[49] Matousek P，Towrie M，Parker A W，Ma C，Kwok W M，Phillips D，Toner W T. Central Laser Facility Annual Report 2000/2001
[50] Cho S H，Bouma B E，Ippen E P. Optics Letters，1999，24: 417
[51] Maksimenka R. Techniques in Frequency Conversion and Time-Resolved Spectroscopy with Nonlinear Optical Processes in the Femtosecond Regime PhD Thesis，Bayerischen Julius-Maximilians-Universitat Wurzburg，2005
[52] Eichler H J，Günter P，Pohl D W. Laser-Induced Dynamic Gratings. Berlin: Springer，1986
[53] Brown E J，Zhang Q，Dantus M. J Chem Phys，1999，110: 5772
[54] Holliday K，Croci M，Vauthey E，Wild U P. Phys Rev B，1993，47: 14741
[55] Gomez-Jahn L，Kasinski J，Miller R J D. Chem Phys Lett，1986，125: 500
[56] Deeg F W，Stankus J J，Greenfield S R，Newell V J，Fayer M D. J Chem Phys，1989，90: 6893
[57] Terazima M. Chem Phys Lett，1994，218: 574
[58] Vauthey E，Henseler A. J Phys Chem，1996，100:170
[59] Siebert T，Engel V，Materny A，Kiefer W，Schmitt M. J Phys Chem A，2003，107: 8355
[60] Dietzek B，Maksimenka R，Hermann G，Kiefer W，Popp J，Schmitt M. ChemPhysChem，2004，5: 1171
[61] Siebert T. Four-wave mixing techniques applied to the investigation of non-adiabatic dynamics in polyatomic molecules. PhD thesis，Universitat Wurzburg，2002
[62] Yoshizawa M，Aoki H，Hashimoto H. Bull Chem Soc Jpn，2002，75: 949
[63] Yoshizawa M，Aoki H，Ue M，Hashimoto H. Phys Rev B，2003，67: 174302
[64] Eckhardt G. IEEE J Quant Electr，1966，2: 1
[65] Laubereau A，Kaiser W. Rev Mod Phys，1978，50: 607
[66] Bloembergen N，Shen Y R. Phys Rev Lett，1964，12: 504
[67] Hilfer G，Menyuk C R. J Opt Soc Am B，1990，7: 739
[68] Reintjes J，Bashkansky M. Stimulated Raman and Brillouin scattering. In Bass M，Enoch J M，Van Stryland E W，Wolfe W L，editors，Handbook of Optics，Vol. IV，New York: McGraw-Hill，2001
[69] Pask H M. Prog Quant Electr，2003，27: 3
[70] Hagenlocker E E，Minck R W，Rado W G. Phys Rev，1967，154: 226
[71] Akhmanov S A，Vysloukh V A，Chirkin A S. Optics of femtosecond laser pulses. Nauka：Moskva，1988: 136
[72] Klewitz S. Sogomonian S，Woerner M，Herminghaus S. Opt Comm，1998，154: 186
[73] Saari P，Reivelt K. Phys Rev Lett，1997，79: 4135
[74] Durnin J. J Opt Soc Am A，1987，4: 651
[75] Treacy E B. J Appl Phys，1971，42: 3848
[76] Eckhardt G，Bortfeld D P，Geller M. Opt Comm，1963，3: 137
[77] Ammann E O，Decker C D. J Appl Phys，1977，48: 1973
[78] Eckhardt G. IEEE J Quant Electr，1966，2: 1
[79] Zverev P G，Basiev T T. J Phys C4 (Paris) 1994，4: 599
[80] Zverev P G，Basiev T T，Ermakov I V，Prokhorov A M. Laser Methods of Surface Treatment and Modification. Eds. by Alexander，M. Prochorov，Vladimir Pustovoy，SPIE-The Intern Soc for Opt Eng，1995，2498: 164
[81] Zverev P G，Basiev T T，Osiko V V，Kulkov A M，Voitsekhovskii V N，Yakobson V E. Optical Materials，1999，11: 315
[82] Zverev P G，Murray J T，Powell R C，Reeves R J，Basiev T T. Optics Communs 1993，97: 59
[83] Basiev T T，Doroshenko M E，Zverev P G，Jelinkova H. Technical Digest of Conference on Lasers and Electro-Optics，Optical Society of America，Technical Digest Series，1998，6: 257.
[84] Grabtchikov A S，Kuzmin A N，Lisinetskii V A，Ryabtsev G I，Orlovich V A，Demidovich A A. Journal of Alloys

and Compounds，2000，300/301: 300
[85] Mochalov I V. Opt Eng，1997，36: 1660
[86] Jones W J，Stoicheff B P. Phys. Rev Lett，1964，13: 657
[87] Eesley G L. Coherent Raman Spectroscopy. New York: Pergamon，1981
[88] Jin S M，Lee Y J，Yu J W，Kim S K. Bull Korean Chem Soc，2004，25: 1829
[89] Yui H，Yoneda Y，Kitamori T，Sawada T. Phys Rev Lett，1999，82: 4110
[90] Yui H，Fujiwara H，Fujinami M，Sawada T. Anal Sci，2001，17: i77
[91] Telle H R，Laubereau A. Opt Commun，1980，34: 287
[92] Patel C K N，Tam A C. Appl Phys Lett，1979，34: 467
[93] Baranov A V，Inoue K，Toba K，Yamanaka A，Petrov V I，Fedorov A V. Phys Rev B，1996，53: R1721
[94] Inoue K，Toba K，Yamanaka A，Baranov A V，Onushchenko A A，Fedorov A V. Phys Rev B，1996，54: R8321
[95] Fedorov A V，Baranov A V，Inoue K. Phys Rev B，1996，54: 8627
[96] Denisov V N，Mavrin B N，Podobedov V B. Phys Rep，1987，151: 1
[97] Podobedov V B. J Raman Spectrosc，1996，27: 731
[98] Homoelle D，Moll K D，Gaeta A L，Boyd R W. Phys Rev A，2005，72: 011802
[99] Ziegler L D，Chung Y C，Zhang Y P. J Chem Phys，1987，87: 4498
[100] McClain W M. J Chem Phys，1972，57: 2264
[101] Moll K D，Homoelle D，Gaeta A L，Boyd R W. Phys Rev Lett，2002，88: 153901
[102] Shimizu F，Bachmann U，Stoicheff B P. IEEE J Quantum Electron QE，1968，4: 425
[103] Cheng J X，Volkmer A，Book L D，Xie X S. J Phys Chem B，2001，105: 1277
[104] Harvey A B. Chemical Applications of Nonlinear Raman Spectroscopy. New York: Academic Press
[105] Hare D E，Dlott D D. Appl Phys Lett，1993，64: 715
[106] Hayden C C，Chandler D W. J Chem Phys，1995，103: 10465
[107] Atkinson G H. J Phys Chem，2000，104: 4129
[108] Schmitt M，Knopp G，Materny A，Kiefer W. J Phys Chem，1998，102: 4059
[109] Kee T W，Cicerone M T. Opt Lett，2004，29: 2701
[110] Paulsen H N，Hilligsoe K M，Thogersen J，Keiding S R，Larsen J J. Opt Lett，2003，28: 1123
[111] Hellerer T，Enejder A M K，Zumbusch A. Appl Phys Lett，2004，85: 25
[112] Stimson M J，Ulness D J，Albrecht A C. J Raman Spectrosc，1997，28: 579
[113] Kiefer W. Nonlinear Raman Spectroscopy in Handbook of IR and Raman Spectroscopy. 1991
[114] Oudar J L，Smith R W，Shen Y R. Appl Phys Lett，1979，34: 758
[115] Eesley G L，Levenson M D，Tolles W M. IEEE J Quant El QE，1978，14: 45
[116] Koroteev N I，Endemann M，Byer R L. Phys Rev Lett，1979，43: 398
[117] Song J J，Eesley G L，Levenson M D. Appl Phys Lett，1976，29: 9
[118] Heiman D，Helwarth R W，Levenson M D，Martin G. Phys Rev Lett，1976，36: 189
[119] Wieman C，Hansch T W. Phys Rev Lett，1976，36: 1170
[120] Zumbusch A，Holtom G R，Xie X S. Phys Rev Lett，1999，82: 4142
[121] Maeda S，Kamisuki T，Adachi Y. In Advances in Nonlinear Spectroscopy，Edited by Clark R J H，Hester R E. New York: Wiley，1988
[122] Cheng J X，Book L D，Xie X S. Opt Lett，2001，26: 1341
[123] Volkmer A，Cheng J X，Xie X S. Phys Rev Lett，2001，87: 023901
[124] Lynch R T，Kramer S D，Lotem H，Bloembergen N. Opt Commun，1976，16: 372
[125] Kamga F M，Sceats M G. Opt Lett，1980，5: 126
[126] Brakel R, Schneider F W. Advances in Nonlinear Spectroscopy. Clark R J H, Hester R E. New York: Wiley, 1988
[127] Potma E O，Jones D J，Cheng J X，Xie X S，Ye J. Opt Lett，2002，27: 1168
[128] Shelton R K，Ma L S，Kapteyn H C，Murnane M M，Hall J L，Ye J. Science，2001，293: 1286

[129] Shelton R K，Foreman S，Ma L S，Kapteyn H C，Murnane M M，Hall J L，Notcutt M，Ye J. Opt Lett，2002，27: 312
[130] Cheng J X，Volkmer A，Xie X S. J Opt Soc Am B，2002，19: 1363
[131] Volkmer A，Book L D，Xie X S. Appl Phys Lett，2002，80: 1505
[132] Mukamel S. Principle of Nonlinear Optical Spectroscopy. New York: Oxford University Press，1995
[133] Loring R F，Mukamel S. J Chem Phys，1985，83: 2116
[134] Li W，Purucker H G，Laubereau A. Opt Commun，1992，94: 1992
[135] Lin-Vien D，Colthup N B，Fateley W G，Grasselli J G. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. San Diego: Academic，1991
[136] 王庶民，钱士雄，李郁芬. 激发态受激拉曼散射的半经典处理. 光散射学报，1990，2: 47
[137] Kiefer W. Linear Raman and Femtosecond Four-wave Mixing Spectroscopies on II-VI Semiconductor Quantum Dots. 第 13 届全国光散射会议大会邀请报告，上海: 2005.10.26

第 9 章　相变和声子特性

本章介绍光散射研究相变的历史和分类；相变的级数和序参量: 一级，二级和高级相变，表列众多典型体系的序参量；比较热释电，压电，铁电，反铁电，铁畸，反铁畸，本征和非本征铁电等重要物理过程及其特点；相变的宏观理论朗道理论，位移型相变，即软模相变的宏观和微观理论，并以实例说明位移型相变的特点；有序-无序型相变理论；兼有位移型和有序-无序型特征的混合型相变；准弹性散射和中心峰，包括弛豫铁电体 PLZT(10/65/35)的中心峰；论述无公度相变的热力学理论和无公度元激发振幅子和相位子的特性，讨论位移型无公度体系元激发谱的位移型特性和有序-无序型无公度体系的应变-序参量相互作用.以布里渊散射详细研究铌酸钡钠晶体无公度相变，讨论应变和序参量的非线性耦合以及相变点附近的弛豫行为-临界慢化现象；布里渊光谱研究钛酸锶的量子顺电特性，以 O 同位素替代探索布里渊双对的起源；最后研究低原子序数材料在压力下的相变包括压力下出现的拉弗斯(Laves)相，压力下不同相的拉曼振动模的电子振子-旋子，电子振子-摆动子特点等. 有关本章的评述论文和专著见参考文献[8]，[11]，[13]，[19]，[22]，[30]，[36]，[37]，[56]，[57]，[75]，[86]~[91].

9.1　相变研究的历史和分类

相变是一种较为广泛的物理现象. 随温度，压力，电场，磁场，频率，光强等物理量的变化，物质的结构，对称性，状态发生变化，则称该物质出现了相变. 例如水的三态变化，结构，对称性和构象的变化，生物有机体的新陈代谢等都属于相变范畴.光散射研究相变可以追溯到 20 世纪 30 年代. 1929 年，俄国科学家兰茨堡格和曼德尔斯塔通过拉曼散射测量在石英晶体中发现了α-β相变[1]. 1940 年印度科学家拉曼和尼敦伽迪研究石英晶体的温度效应时发现，当温度趋于相变点时，207 cm^{-1} 的光学声子出现软化[2]. 随后在石英晶体中观察到接近相变时出现临界乳光现象，被解释为石英从α相变为β相时存在微畴对光的漫散射的结果. 60 年代中期，相变的研究相当活跃. 1968 年佛鲁利和渥洛克在 $KTaO_3$ 和 $SrTiO_3$ 晶体中观察到软模[3]. 与此同时卡敏诺夫和塔门在 KH_2PO_4(KDP)晶体中发现软模的过阻尼行为[4]. 佛鲁利等研究 $SrTiO_3$ 晶体的拉曼散射和中子散射发现由相邻两个钛-氧八面体中氧原子的相对旋转引起的原胞加倍相变[5]. 布罗迪和库敏运用布里渊散射技术测量到 KDP 材料中弹性常量反常有关的软声学声子模[6]. 斯科特在钙钛矿材

料 $AlPO_3$ 中发现软模与声学声子模的耦合引起的费米共振[7]. 此后对复杂耦合系统声子耦合引起的反常效应，波矢不等于零的非均匀系统模的互作用有关的相变. 小颗粒，薄膜系统由于尺寸，应力相关的相变行为和特点引起了研究兴趣(我们将在 14 章中予以讨论).

早期将相变区分为重构型和位移型两个基本类型[8]. 这是基于形成周期性网格的化学键经相变后受到破坏与否决定的. 严格说来，把非重构型的相变均归入位移型一类时，存在某种局限性. 显然，这样的区分难以概括原子分子单元以及等效基团处于深位阱中作极其非线性运动所关联的有序-无序相变. 表 8-1-1 给出了相变的大致分类，按化学键是否受到破坏分为重构型和非重构型两类. 对于重构型相变，如图 9-1-1 中左列所示，可以列举碳—石墨—金刚石—C_{60}(C_{70})等的结构变化，它们键的变化非常大，从元素碳—层状结构的石墨—四面体结构的金刚石—巴基球结构的 C_{60}，C_{70} 等. 对于非重构型相变，如图 9-1-1 中第 2 和第 3 列所示，分成了若干不同的类型. 按原子位移划分，可以分为位移型，有序-无序型以及兼有位移型和有序-无序型特征的混合型. 位移型相变可列举 $BaTiO_3$，$SrTiO_3$ 材料. 后者通过相邻两个氧八面体按相反方向的旋转使原胞尺寸加倍，从立方相(>110K)变为四方相(<110K). 因而也将 $SrTiO_3$ 110K 的相变称为原胞加倍相变. 有序-无序型相变代表性材料为 $NaNO_2$. 通过氧原子的有序从 163°C 以上的顺电相变为 163°C 以下的铁电相. 混合型相变的材料可列举 $LiTaO_3$, $LiNbO_3$, $KNbO_3$, KDP 等. 当温度趋于相变点时, $LiTaO_3$ 和 $LiNbO_3$ 晶体的拉曼散射测量发现声子出现部分软化，线宽呈超线性的发散，表现出相变的位移型和有序-无序特征[9~11]. 电子显微镜观察发现，通常被认为属于位移型相变的 $KNbO_3$ 材料相变后，Nb，Ti 离子沿立方⟨111⟩方向无序分布中存在有序化微畴结构[12,13]. 而 KDP 中除了存在质子的隧穿行为外，压力下软光学声子出现过阻尼特性. 值得注意的是，在非常靠近相变点，$SrTiO_3$ 还具有有序-无序性质，相变的序参量氧八面体旋转角在相变点不等于零，而是等于 0.22rad，从+0.22~−0.22rad，出现有序-无序团簇[14]. 拉曼散射测量证实，随温度趋于 T_c 它的软模未软化到零，而是软化到 13 cm^{-1} [15]. 近年来，在 40K 以下，布里渊散射发现 $SrTiO_3$ 弹性常量反常，出现宏观量子现象——量子顺电态[16,17]. 与位移型相变不同的有序-无序型相变在高对称相不存在平移对称性，这是由于原胞的某些组分在位置或取向上的任意性的结果. 这一相变可以分为取向有序和位置有序. 取向有序-无序相变一般是由离子有序，偶极有序或四极有序驱动的. 这类相变的代表性材料可以列举 $C_6H_5NH_3Br$，KCN，NaCN 等. 它们的相变过程由极化起伏的弛豫时间(一般在 10^{-10}~10^{-12}s)来表征. 属于取向有序-无序相变的还包括塑性结晶相变以及快离子导体相变，前者具有处于液相和结晶相之间的塑性相，这样的材料具有低的熔化熵并易于塑性形变；后者和子晶格熔化关联，涉及可动离子在原胞内不同位置间的热激活跳跃，不涉及碰撞扩散过程. 典

型的位置无序可以在 $RbAg_4I_5$ 等材料中发现[18].

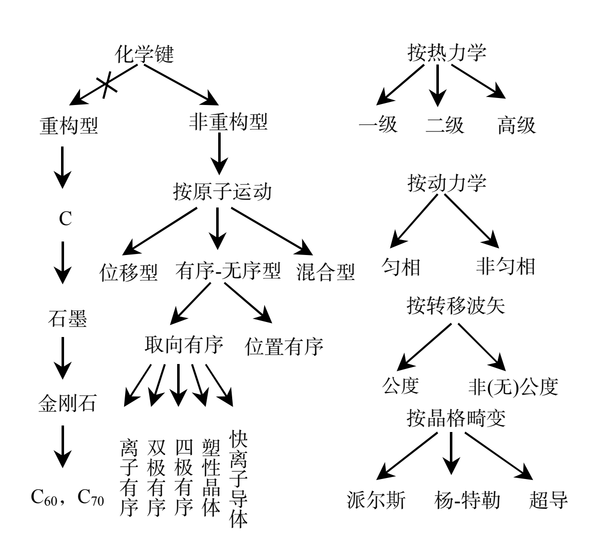


图 9-1-1　相变的分类.

按热力学考虑，相变可分为一级、二级和高级型. 前两者由热力学参量如比热，自发极化，自由能等随温度，压力等的变化在相变点附近呈不连续还是连续改变决定的，高级相变则要求上述热力学参量随温度，压力等的变化在相变点附近取极小值.

按动力学机制考虑，相变可分为匀相和非匀相两类，前者不存在明确的相界，相变的过程是整体均匀进行完成的；后者是通过新相成核，母相和新相共存，最后过渡到新相完成相变的.

按转移波矢考虑，称转移波矢为零情况下的相变为公度型，转移波矢不为零情况下的相变为非公度或者为无公度型.

按晶格畸变考虑，还有几类相变值得注意的是派尔斯相变，杨-特勒相变以及超导相变. 派尔斯从理论上指出一维导体的不稳定性[19,20]. 一维导电材料当温度降到相变温度以下，由导体变为绝缘体或半导体，称为派尔斯相变. 一维导体因导带未填满，费米动量 $\boldsymbol{k}_F$ 处不存在能隙. 在电子-晶格作用下，晶格原子位移产生晶格畸变，致使布里渊区边界波矢 $\boldsymbol{k}_B$ 与费米动量对应的波矢 $\boldsymbol{k}_F$ 重合，系统能量降低. 晶格形变后 $\boldsymbol{k}_B=\boldsymbol{k}_F$，电子能谱在布里渊区边界不连续，费米面出现能隙，一维导体变成了绝缘体. 具有派尔斯相变的材料如 KCP，Ta_2S_3，TTF-TCNQ 四硫代富瓦烯-四基醌并二甲烷等. 杨-特勒[21,22]指出在多原子分子(不包括线形分子)取高对称几何组态时，轨道电子态是简并的，取低对称几何组态时简并得以解除，在能量上更稳定.这样的杨-特勒效应在含有高浓度具有简并基态的杂质离子晶体中

可能发生整个晶体的畸变，发生杨-特勒相变. 具有杨-特勒相变的材料如稀土化合物 $DyVO_4$. 离子-离子间的相互作用，通过合作效应增强单个离子的电子-晶格间弱的互作用，产生这样的相变. 实验上运用光谱学方法测量研究能级劈裂和移动. 晶格畸变引起声学声子软化，布里渊光谱测量声学声子软化行为.

在相变研究方面，值得提及的是 ABO_3 型钙钛矿材料的相变研究. 这类材料在技术上和基础研究方面均具有吸引力. 这是因为前者归于它们宏观极化开关、铁电、压电性能，后者基于它们丰富的相结构特性. 例如 $PbTiO_3$ 晶体只有一个相变，从 T_c(= 490℃)以上的立方顺电相变为 T_c 以下的低温铁电相. 近来发现当该材料呈超细纳米结构(6.8 nm)时，在 190°C 出现四方-正交相变[23]. 有关小颗粒，薄膜体系的相变将在第 14 章详细讨论. $BaTiO_3$ 和 $KNbO_3$ 具有多个相变，从高温立方顺电相经历了四方，正交，菱型三个铁电相. $NaNbO_3$ 和 $PbZrO_3$ 则分别经历反铁畸和反铁电相变，和氧八面体不同类型的倾斜有关，前者是布里渊区边界波矢 $q \neq 0$ 软模声子凝聚，后者是布里渊区中心 $q = 0$ 软模声子凝聚的结果.

9.2　相变的级数和序参量

9.2.1　一级相变

热力学量熵、比热、自发极化、自由能等随温度、压力、浓度、化学势等发生不连续变化，这属于一级相变.也可以说，位移矢量，或序参量在相变温度附近发生不连续变化. 熔化属于一级相变.在混合型相变情形，软模频率软化至较低频率而不是到零,这时软模频率在相变点也显示了不连续性,属于一级相变. 图 9-2-1 给出了一级相变时比热，自发极化，自由能在相变点附近的不连续变化情形. 由于这样的不连续性，人们将一级相变也称为不连续相变. 属于一级相变的例子很多，比如属于钙钛矿结构材料的 $PbTiO_3$ 属于一级相变.酯类铁电液晶 MBOPDOB 晶体-近晶 C*(铁电相)相变属于弱一级相变[24]. 一级相变下系统存在热滞现象，即升温和降温测量时相变温度存在热滞ΔT. 一般情形，一级相变时ΔT 较大，弱一级相变则ΔT 较小.

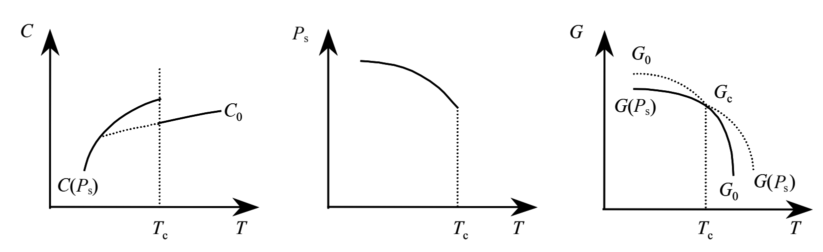


图 9-2-1　一级相变下比热，自发极化和自由能随温度的变化.

9.2.2 二级相变

与一级相变情形相反，热力学量熵、比热、自发极化、自由能等随温度，压力、浓度、化学势等发生连续变化，而它们的一级导数出现不连续变化，这称为二级相变.图 9-2-2 给出了二级相变的例子. 随着温度趋向于相变点 T_c，比热、自发极化和自由能等与温度呈连续的变化. 也就是说位移矢量或序参量随温度发生连续变化. 因而二级相变也被称为连续相变. 属于二级相变的例子如酯类铁电液晶 MBOPDOB 近晶 C*(铁电相)-近晶 A 相变[25].

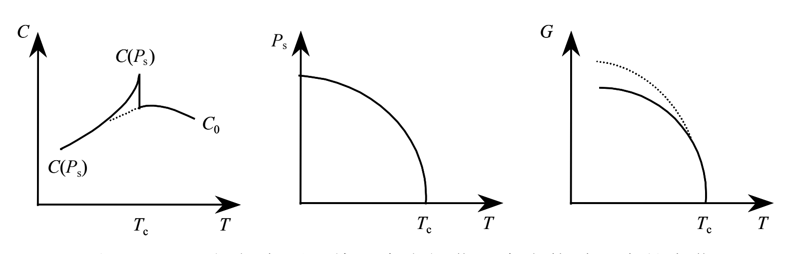


图 9-2-2 二级相变下比热，自发极化和自由能随温度的变化.

9.2.3 高级相变

二级以上的相变称为高级相变. 三级或更高级的相变在实际的材料中并不普遍.高级相变应用于位移型相变时，需满足如下的条件: 当温度趋于相变温度时，除了位移参量

$$\varphi(T)\Big|_{T=T_c}=0 \tag{9.2.1}$$

位移参量对温度的导数在相变点还要满足

$$\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}T}\right)\Bigg|_{T=T_c}=0 \tag{9.2.2}$$

式(9.2.1)和(9.2.2)说明在发生高级相变时系统位移参量 $\varphi(T)\big|_{T=T_c}$ 取极小值.

9.2.4 相变序参量

描写相变的物理参量，如温度、极化、磁化强度、旋转角、倾角等称为相变序参量. 序参量φ按照是标量，矢量和张量区分相变的类型. 对于流体或者混合物，序参量φ密度或浓度差是标量. 对于 ^{4}He 的λ相变，复波函数具有实部和虚部两个分量，因而序参量φ是一个矢量，在磁性和介电系统序参量也是一个矢量. 对于取向序的液晶和分子晶体系统，φ是一个二阶张量. 表 9-2-1 给出了一些材料系

统的相变序参量.

表 9-2-1　一些材料系统的相变序参量

系　统	相　变	序参量
液-气相	凝聚/蒸发	密度差$\Delta\rho = \rho_{液体} - \rho_{气体}$
二元液体混合物	混合物离析	成分差$\Delta C = C^2{}_{共存} - C^1{}_{共存}$
向列型液晶	取向序	$1/2\cdot\langle 3\cos\theta - 1\rangle$
近晶 C*铁电相	近晶 C*-近晶 A	倾角θ
量子液体	正常流体-超流	$\langle\psi\rangle$，ψ：波函数
液-固体	熔化/结晶	ρ_G, G：倒格矢
磁性固体	铁磁(T_c) 反铁磁(T_N)	自发磁化强度 M 子晶格磁化强度 M_s
固相二元混合物	混合物离析	成分差$\Delta C = C^2{}_{共存} - C^1{}_{共存}$
AB	子晶格有序	$\psi = (\Delta C^{11} - \Delta C^1)/2$
介电固体	铁电(T_c) 反铁电(T_N) 赝铁电($SrTiO_3$)	极化 P 子晶格极化 P_s 氧八面体旋转角θ
分子晶体	取向序	$Y_{lm}(\theta, \varphi)$
无公度材料	无公度-公度低温锁定相	孤立子密度
无公度材料	无公度-高温顺电相	调制波振幅

9.3　热释电，压电，铁电，反铁电，铁畸，反铁畸，本征和非本征铁电

9.3.1　热释电

一些晶体，如石英，岩盐等晶体的极化正比于外加电场，当没有外加场时极化为零.另有不少晶体即使不加外场还存在有限的极化，这样的极化称为自发极化.凡具有自发极化的晶体称为热释电晶体，简称热电体.

热电材料用于红外探测和摄像时的性能指标以电压响应度表征

$$R_V = p/(\varepsilon c) \tag{9.3.1}$$

其中 p 为热电系数，ε为介电常量，c 为比热. 好的热电材料除了要求热电系数大，介电常量和比热小以外，还要求介电损耗小，电阻率低，居里点高. 典型的热电材料参量如表 9-3-1 所示[26].

表 9-3-1　一些热电材料的热电参量

材料	$P/(10^{-4}/\mathrm{cm}^2\mathrm{K})$	$R_V/(10^{-10}\mathrm{V/W})$
$LiTaO_3$	2.3	1.3
TGS	4.0	4.6
PVF_2 膜	0.24	0.9
$Sr_{0.48}Ba_{0.52}Nb_2O_6$	6.5	0.8

9.3.2　压电

具有压电效应的晶体称为压电晶体. 32 个晶体点群中 20 个不具有中心对称的晶体点群都可以具有压电性. 附录 4 中给出了晶体材料的压电应变常数和压电应力常数: 不同晶系的压电应变常数的矩阵表示和一些材料的压电应力常数. 属于这 20 个点群中，有些是非铁电性的压电晶体；有些是铁电性的压电晶体.前者如石英晶体(具有优良的压电特性和极高的机、电品质因数)，锗酸锂($LiGeO_3$)，α碘酸锂(α-$LiIO_3$)，锗酸铋($Bi_{12}GeO_{20}$)，氧化碲(TeO_2)等；后者如铌酸锂，钽酸锂等. 铁电体属于压电体的一个分支，通过电极化处理，铁电体能够呈现压电性能.

9.3.3　铁电和反铁电

一般描述铁电是看在晶体上外加场 E 情况下，是否显示电位移矢量与场强之间 D~E 电滞回线关系. 如果存在这种关系，则称该材料是铁电的. 然而对于导电性能很好的晶体，例如 GeTe 和某些金属化合物，在晶体的两端不可能得到一个可测量的电场，因而上述定义就缺乏了普适性. 这有必要对铁电的原有定义予以推广. 为便于说明顺电-铁电之间的关系，图 9-3-1(a)给出了它的二维结构.

铁电体是一种具有极性光学声子的晶体(所谓极性光学声子振动，或者极性模是指带有电偶极矩的振动模)，它的本征矢量是和离子位移相同. 这种离子位移需要将原来的结构转变到中心(对称)位置，而保持单位原胞中的离子数相同. 这样的定义可以将诸如 GeTe 和某些金属化合物包容于铁电体. 光散射研究 GeTe 材料发现极性 A_1，E 模从较低温度趋近相变温度时软化，表明它属于铁电体[27].

早期反铁电的定义为，当一个晶体被认为在某个温度是反铁电的，若在较高的温度介电常量具有特定的奇特性质；或者一个晶体被认为在第一相是反铁电的，只要相变到较高温度的第二相时，介电常量在相变点附近出现小峰.这样的定义意味着：如果晶体不存在相变，它就不是反铁电体，而这一结论违反实验事实. 另外任何晶体的最高温度相不是反铁电的. 一般说来，我们不可能通过在某个温度的任何一组测量来确定在这个温度所研究的晶体是反铁电的. 因此很有必要将反铁电的定义拓宽.

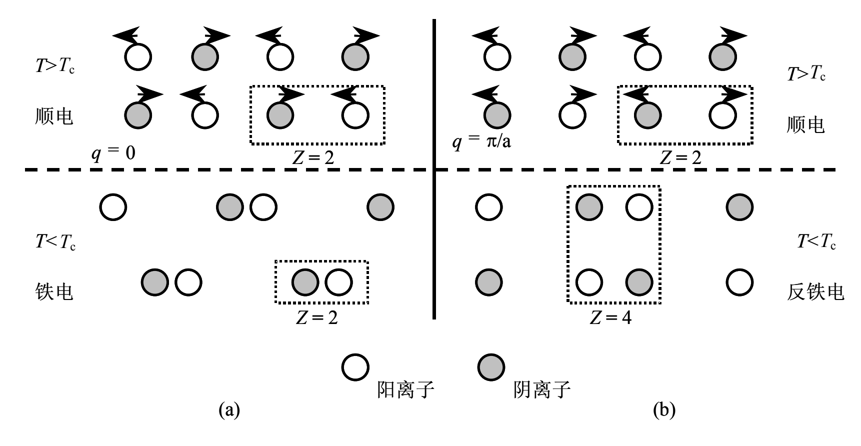


图 9-3-1　二维结构图: (a)顺电–铁电，(b)顺电–反铁电. 其中 Z 为原胞中结构元的数目.

一个晶体被认为是反铁电的，它有一个极性光学声子，其本征矢量是和离子位移相同，只要离子位移将(原来)晶格转变到中心(对称)结构，而保持单位原胞中的离子数呈整数倍. 从图 9-3-1(b)，我们可以清楚地看到，晶体从顺电转变到反铁电，结构元数目由 2 变为 4. 这里需要指出，变化后的 Z 可以是 4，6，8 等偶数.

早先被认为属于反铁电体的 $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$，经拉曼光谱测量发现具有 3 个谱峰，这与反铁电结构不吻合.如果 $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ 属于反铁电，每个原胞至少需要 2 个结构元，即至少出现 6 个 A_1(TO)声子支，然而拉曼光谱测量只出现 3 个 A_1(TO)声子. 它的菱形-四方相变并没有出现原胞加倍，因此说明它属于铁电体，而不是反铁电体[28]. 图 9-3-2 给出了它的温度有关的拉曼光谱测量结果. $PbZrO_3$ 是典型的室温反铁电材料, 采用微区拉曼和介电测量对脉冲激光淀积制备的 $PbZrO_3$ 薄膜在 24~300℃范围研究了相变[29].

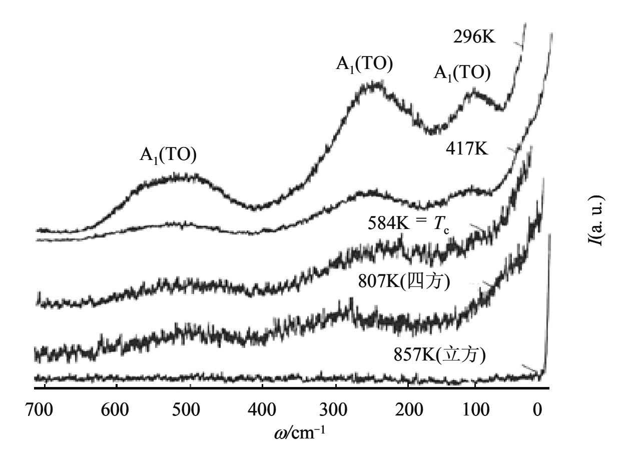


图 9-3-2　$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ 晶体 A_1(TO)模的温度关系. 584K(居里点)发生菱形-四方相变，807 K 四方-立方相变. 在整个温区只出现三个 A_1(TO)声子[28].

9.3.4 铁畸和反铁畸

由布里渊区中心处的模产生的凝聚称为铁畸，由此引起的相变称铁畸相变.所以铁电相变是铁畸相变的子群，是涉及极化，或者光学活性模的凝聚. 模凝聚出现了长程极化有序. 这一过程没有改变布里渊区尺寸，因为原胞内的离子数没有发生变化.

由布里渊区非中心处的模产生的凝聚称为反铁畸，由此引起的相变称反铁畸相变. 这时软模从高温相进入低温相时,引起原胞尺寸加倍. 一个典型的反铁畸相变例子是 $SrTiO_3$ 的原胞加倍相变. $SrTiO_3$ 在 110 K,通过相邻两个原胞的氧八面体绕立方边轴相反方向旋转，完成从高温立方相变为低温四方相. 相变的序参量是氧八面体旋转角θ. 经过相变本征矢量冻结在相变温度以下，低温相原胞尺寸两倍于高温相原胞尺寸.

9.3.5 本征和非本征铁电

表征铁电相变的序参量是极化 $\boldsymbol{P}$，该铁电体称为本征铁电.属于本征铁电的材料很多，例如 $PbTiO_3$，$BaTiO_3$，$LiNbO_3$，$LiTaO_3$ 等.

表征铁电相变的序参量不是极化 $\boldsymbol{P}$，该铁电体称为非本征铁电. 属于非本征铁电材料如 $SrTiO_3$ 晶体，铁电液晶，$Tb_2(MO_4)_3$ 材料等. $SrTiO_3$ 的序参量是氧八面体的旋转角，铁电液晶的序参量是近晶 C*相的倾角，即液晶分子和指向矢之间的夹角. $Tb_2(MO_4)_3$ 材料的序参量是离子-离子间的相互作用.

9.4 朗道相变理论

9.4.1 相变和对称性

相变伴随着对称性的变化，或者不伴随着对称性的变化. 后者称为同构相变，一个典型的例子是气态和液态之间的相变，另外例子是，超离子导体从低离子导电态变到高离子电导态也属于同构相变. 在多数情形，相变关联着对称性的变化，从较高温度(T_c 以上)的高对称相转变到较低温度(T_c 以下)的低对称相. 低对称相(或者说低温相)是高对称相(或者说高温相)的子群. 原子组态(电子密度，电荷密度)随温度呈连续的变化，相应于二级相变，反之它们随温度不连续的变化，具有一个小的跳跃，则相应于一级相变.

9.4.2 相变序参量

相变的序参量是定义一种变量，它表征经相变后代表晶体重构的原子位移大小或者有序度的高低. 晶体同构的多种多样性关系着序参量的复杂性. 相变的序

参量在一般情形是一个. 比如本征铁电晶体的序参量为极化 P，非本征赝铁电体 $SrTiO_3$ 的序参量是氧八面体旋转角，铁电液晶的序参量是近晶 C*相液晶分子倾角 θ，即指向矢量和垂直于液晶层法线之间的夹角. 然而在无公度相变情形，序参量可以有单分量($NaNO_2$ 无公度相相位 $\varphi(x)$，无公度相处于顺电相和公度的铁电相之间)，2 分量(K_2SeO_4，KCP($K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}$)，$Sc(NH_2)_2$ 无公度相振幅 A 和相位 φ)，4 分量($Ba_2NaNb_5O_{15}$，$BaMnF_4$)，6 分量(1 T 多型过渡金属硫化物)以及 12 分量(2H 多型 2H-$TaSe_2$)之分.

9.4.3　朗道二级相变理论

在描述二级相变时，定义一个序参量，用以研究原子组态在不同对称性的高低温相时的组态情况. 在高温相序参量为零，在低温相序参量取正值或负值. 对于原子位移情形，序参量可以取位移量，对于铁电体取极化 P 为序参量，铁电液晶则取倾角 θ 为序参量. 为普适起见，这里取 η 作为序参量. 自由能在相变点附近展开，则有

$$F = F_0 + \frac{1}{2}A\eta^2 + \frac{1}{3}B\eta^3 + \frac{1}{4}C\eta^4 + \cdots \tag{9.4.1}$$

式(9.4.1)稳定的条件为

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0 \tag{9.4.2}$$

以及

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} > 0 \tag{9.4.3}$$

要消去自由能 F 表式中的线性项，要求系数 A 为正值. F 在 $\eta = 0$ 达到极小值的条件是去掉项 η^3 项，否则相变不是二级的. 对于所有的 η，则有

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = A\eta + c\eta^3 = 0 \tag{9.4.4}$$

也即

$$\eta(A + C\eta^2) = 0 \tag{9.4.5}$$

方程(9.4.5)有两个解

$$\eta = 0 \tag{9.4.6}$$

$$\eta^2 = -\frac{A}{C} \tag{9.4.7}$$

对于 $T > T_0$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=0} = A > 0 \tag{9.4.8}$$

系数 C 是和温度无关的，因此得到了序参量 η 随温度变化的关系

$$\eta = \eta_0 \,|T_0 - T|^{\beta} \tag{9.4.9}$$

当系统的粒子受到了无限长程力的作用，在所有其他粒子形成的"平均场"或平均势的作用下，β=1/2. 对此斯坦莱在理论上进行了计算[30]. 在其他系统，典型的伊辛(Ising)模型和海森伯(Heisenberg)模型体系，β=1/3. 对于流体和磁性系统，由于相互作用是短程的，所以上述η-T 关系不成立. 在铁电情形，长程相互作用力是库仑力，因此上述理论适合于软模相变的描述.

根据线性响应的一维谐振子模型，可以得到声子频率和温度之间的关系. 这时序参量是位移，相应于自由能 F 则有

$$m\omega^2 = \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = A \tag{9.4.10}$$

$$\omega = \omega_0 \,|T - T_0|^{1/2} \tag{9.4.11}$$

上式是典型的软模温度关系.由此可见，在具有无限长程力作用的铁电晶体以及相关晶体，非阻尼的模频温度依赖关系是确实存在的.

9.5 位移型相变

9.5.1 软模相变宏观理论

位移型相变又称为软模相变，这是因为该相变是通过某一个或几个模的软化(当温度趋近于相变点时，声子模的频率越来越小)完成的. 科赫朗运用壳层模型对立方双原子晶体的动力学问题进行了研究[31]. 图 9-5-1 给出了双原子晶体的示意图. 其中 m_1 和 m_2 分别是阳离子和阴离子的质量，Ze，Xe 和 Ye 分别是阳离子，阴离子和壳层的配位电荷，μ_1，μ_2，v_2 则分别是它们离平衡点的位移.

当我们只考虑洛伦兹场$\frac{4\pi}{3}\boldsymbol{P}$作用下，得到如下方程组

$$m_1\ddot{\mu}_1 = R_0(\nu_2 - \mu_1) + (4\pi/3)PZe \tag{9.5.1}$$

$$m_1\ddot{\mu}_2 = R_0(\nu_2 - \mu_2) + (4\pi/3)PXe \tag{9.5.2}$$

$$k(\mu_2 - \nu_2) + R_0(\mu_1 - \nu_2) + (4\pi/3)PYe \tag{9.5.3}$$

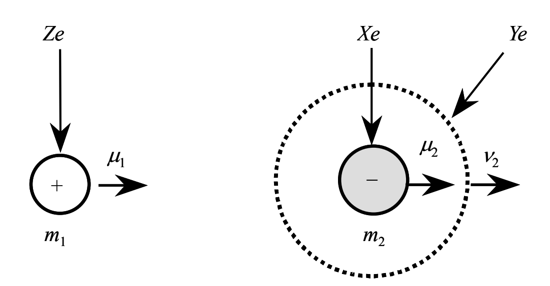


图 9-5-1　立方系双原子晶体的正负离子和壳层的位移示意图.

式(9.5.1)和(9.5.2)分别是阳离子，阴离子运动方程，式(9.5.3)是壳层总是占有相应于瞬时核组态的平衡位置的平衡方程.式(9.5.1)右边第一项是阳离子相对于壳的短程力，右边第二项是洛伦兹场作用力；式(9.5.2)右边第一项是恢复力项. 上述方程中 P 是极化，R_0 是原子的力常数，k 是相互作用力常数.

将 μ_1,μ_2,ν_2 和 P 以如下的平面波形式代入方程(9.5.1)~(9.5.3)

$$\mu_1 = U_1 e^{i\omega t}\ ,\quad \mu_2 = U_2 e^{i\omega t}\ ,\quad \nu_2 = V_2 e^{i\omega t}\ ,\quad P = p e^{i\omega t}$$

则有

$$m_1\omega^2 U_1 = R_0'\ (U_1 - U_2) + \frac{4\pi}{3}pZ'e \tag{9.5.4}$$

$$m_2\omega^2 U_2 = R_0'\ (U_2 - U_1) + \frac{4\pi}{3}pZ'e \tag{9.5.5}$$

$$p\{1 - [4\pi(Ye)^2/3V(k + R_0)]\} = Z'e/V(U_1 - U_2) \tag{9.5.6}$$

其中有效力常数 $R_0' = kR_0/(k + R_0)$，有效配位数 $Z' = Z + YR_0/(k + R_0)$. 根据极化定义

$$p = (e/V)(ZU_1 + XU_2 + YV_2) \tag{9.5.7}$$

则有

$$V_2 = \frac{1}{Y}(\frac{pV}{e} - ZU_1 - XU_2) \tag{9.5.8}$$

求解 U_1 和 U_2 方程组得到

$$U_1 = \frac{4\pi}{3} peZ'm_2 \frac{1}{(m_1 + m_2)(\mu\omega^2 - R_0')} \tag{9.5.9}$$

$$U_2 = \frac{4\pi}{3} peZ'm_1 \frac{1}{(m_1 + m_2)(\mu\omega^2 - R_0')} \tag{9.5.10}$$

当有效场 $E = E_0 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$ 外加到晶体上，在足够高的频率，核心没有足够的移动壳层的平衡条件为

$$E_0 Ye = (k + R_0)V_2 \tag{9.5.11}$$

极化为

$$p = YeV_2 / V \tag{9.5.12}$$

因此阴离子的电子极化率为

$$\alpha = \frac{pV}{E_0} = \frac{(Ye)^2}{k + R_0}\alpha \tag{9.5.13}$$

α 和 ε 通过克劳修斯-莫索提关系建立联系

$$\frac{4\pi\alpha}{3V} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \tag{9.5.14}$$

因而极化有

$$p = Z'e(\varepsilon_\infty + 2)(U_1 - U_2) / 3V \tag{9.5.15}$$

消去 U_1 和 U_2 得到

$$\mu\omega^2(\mathrm{TO}) = R_0' - \frac{4\pi(\varepsilon + 2)(Z'e)^2}{9V} \tag{9.5.16}$$

式中右边第一项 R_0' 是温度有关的有效短程力项，第二项是长程力项，Z' 是长程参量. 如果不仅考虑洛伦兹场 $4\pi P/3$，还要考虑宏观场 $-4\pi P$ 的贡献，则可以求得纵向模的表示关系

$$\mu\omega^2(\mathrm{LO}) = R_0' + \frac{8\pi(\varepsilon+2)(Z'e)^2}{9V} \tag{9.5.17}$$

从方程(9.5.16)得知，当温度达到某个数值，短程力和长程力项互相抵消，导致 $\omega^2(\mathrm{TO})=0$. 这说明当温度接近相变温度时，有效力常数为零，光学声子发生软化，晶格结构和对称性发生了变化，这就是位移型相变，或者称软模相变. 方程(9.5.17)中纵向光学声子频率是由短程力项和长程力项相加，因此不存在与纵向光学声子有关的软模相变.

9.5.2　软模相变微观理论

科莱从微观非谐理论研究相变动力学问题，讨论如下的阻尼谐振子运动方程[32]

$$m\ddot{\boldsymbol{x}} + a\dot{\boldsymbol{x}} + k\boldsymbol{x} = \boldsymbol{e}_{\mathrm{i}} E_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \tag{9.5.18}$$

这里 a 是阻尼常数，k 弹性劲度系数，$\boldsymbol{e}_{\mathrm{i}}$ 入射场的单位矢量. 式(9.6.18)可以变为

$$\ddot{x} + (\varGamma + \mathrm{i}\varDelta)\dot{x} + \omega_0^2 x = E_0' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \tag{9.5.19}$$

其中 $(\varGamma+\mathrm{i}\varDelta)$ 是复阻尼项，$\varGamma$ 和 $\varDelta$ 是阻尼的非谐校正，$\omega_0=\sqrt{k/m}$ 为谐振频率. 如本书第 1 章所采用的求解方法解方程(9.5.19)，我们得到散射截面

$$\sigma \propto \frac{1}{2} m\langle |\dot{\boldsymbol{x}}|^2\rangle = \mathrm{Im}\left[\frac{C}{\omega^2 + \omega(\varDelta + \mathrm{i}\varGamma) - \omega_0^2}\right] \tag{9.5.20}$$

其中 C 是常数，上式括弧中代表极化率 $\chi(\omega)=\chi/E$.

散射截面在下列频率取最大值

$$\omega_m^2 + \omega_m \varDelta = \omega_0^2 \tag{9.5.21}$$

近似于

$$\omega_m^2 \approx \omega_0^2 - \omega_0 \varDelta \tag{9.5.22}$$

式(9.5.20)~(9.5.22)中，$\varDelta$和$\varGamma$是与阻尼有关的非谐校正量. 对于最低级的非谐过程，一个声子衰减成两个其他声子，具有能量和动量

$$\hbar\omega = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 \tag{9.5.23}$$

$$q = q_1 + q_2 \tag{9.5.24}$$

非谐校正量Δ具有如下关系:

$$\Delta = A(n_1 + n_2 + 1) \tag{9.5.25}$$

如果是产生一个声子，湮没一个声子，则

$$\Delta \propto B(n_1 - n_2) \tag{9.5.26}$$

其中 $n_1 = [\mathrm{e}^{\hbar\omega_1/(kT)} - 1]^{-1}$ 以及 $n_2 = [\mathrm{e}^{\hbar\omega_2/(kT)} - 1]^{-1}$，分别是玻色-爱因斯坦声子数分布函数.在高温近似下 $kT >> \hbar\omega$，式(9.5.25)成为

$$\Delta \approx A\left[\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\hbar\omega_1} + \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\hbar\omega_2}\right] \tag{9.5.27}$$

或者

$$\Delta = \frac{CT}{\omega_0} \tag{9.5.28}$$

其中 k_{B} 是玻尔兹曼常量，C 是一个常数.

如果我们考虑一个双位阱势

$$V(x) = -kx^2 + lx^4 \tag{9.5.29}$$

这里 k 和 l 是正的作用常数. 在非谐(非线性)相互作用系统，这样的双位阱势具有实的频率，但是在谐近似下，谐振角频率$\omega_0 = (k/m)^{1/2}$是一个虚数. 可以认为这个势表征了一个不稳定的谐振子，它受到非谐衰减得以稳定. 因此在谐振子近似下的关系$\omega_0{}^2 = k/m$ 成为一个负值，我们设为

$$\omega_0^2 = -CT_0 \tag{9.5.30}$$

其中 C 和 T_0 均为正值. 由式(9.5.21)，(9.5.22)，(9.5.27)和 (9.5.30)得到

$$\omega^2(T) = C(T - T_0) \tag{9.5.31}$$

$$\omega(T) = C'(T - T_0)^{1/2} \tag{9.5.32}$$

显然式(9.5.31)和(9.5.32)说明当温度趋近相变点 T_0 时，声子频率趋于零，这就是相变的软模特性. 这里β=1/2 体现了上述的平均场效应.

9.5.3　位移型相变实例

在相变研究方面，我们特别提及的是 ABO_3 型钙钛矿材料的相变. 这类材料在技术上和基础研究方面均具有吸引力. 这是因为前者归于它们宏观极化开关性能和压电性能，后者基于它们丰富的相变和畴结构、微结构特性.

1. 石英晶体α-β相变

早在 1940 年，拉曼和尼敦伽迪用拉曼散射技术研究石英晶体的温度效应，发现当温度趋近 573℃，220 cm^{-1} 模频减小，表现软模特征. 石英晶体当温度到达 573℃时从α相变到β相. 它的结构从三角(空间群 $D_3^4(P3_12)$)变为六方(空间群 $D_6^5(P6_12)$)，该横向光学声子频率在相变点不等于零，它属于一级相变.

2. $SrTiO_3$ 相变

$SrTiO_3$ 晶体具有钙态矿结构的氧化物，室温下的空间群 $Pm3m$. 它的立方原胞的中心位置是 Ti^{4+}离子，和 6 个面上的氧离子 O^{2-}呈八配位，立方的顶角上是 Sr^{2+}. $SrTiO_3$ 晶体的相变温度为 $T_c = 105$ K，晶体结构从 T_c 以上的立方相变到 T_c 以下的四方相. 相变是由氧八面体围绕立方主轴旋转驱动的，相变的序参量是氧八面体旋转角θ，其最大值在接近 0 K 时$\theta = 1.4°$.

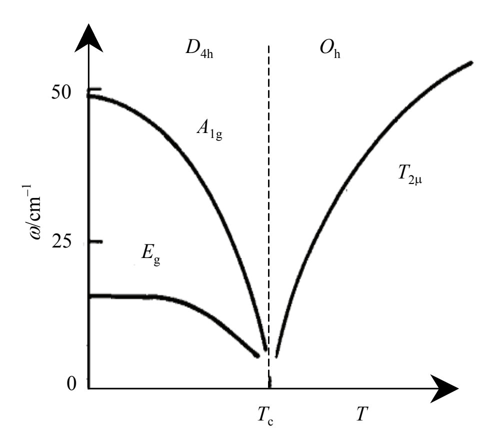


图 9-5-2　$SrTiO_3$ 晶体的软模温度效应.

图 9-5-2 是 $SrTiO_3$ 晶体的软光学声子随温度的变化关系. 图中相变温度 T_c 的左边，A_{1g} 和 E_g 模的温度效应是通过拉曼散射测量得到的. 在 $T<T_c$ 温区，结构上处于四方相，四方相的拉曼是活性的，即拉曼散射是容许的. A_{1g} 和 E_g 这两条曲线当温度从低于 T_c 升高到 T_c，它们的频率降到了零. 说明 A_{1g} 和 E_g 模发生了完全软化，因而称这一相变为软模相变(或者位移型相变). 值得指出在 $T>T_c$ 温区，由于

结构处于立方相，立方对称的结构拉曼是不活性的($T_{2\mu}$模是拉曼禁止的)，因此不能通过拉曼散射测量研究其相变行为. 图中 $T_{2\mu}$曲线是由中子散射测量的结果. 中子散射的测量说明，当温度从 T_c 以上温度趋近相变温度 T_c 时，$T_{2\mu}$模发生了软化. 证明 $SrTiO_3$ 的相变属于软模位移型的.

3. 钒酸盐晶体相变的软电子模

固体离子的低能电子态和结构振动的互作用引起了合作的杨-特勒效应[22]. 这一效应或许是一级，或许是二级的，引起晶格畸变使对称性降低，电子能级分裂. 包含稀土离子的钒酸盐和砷酸盐，如 $DyVO_4$，$TbVO_4$ 具有四方锆石结构，显示了合作杨-特勒效应[33]. 由于该材料是透明的，可以由光学方法，包括光散射技术进行研究.

$DyVO_4$，$TbVO_4$ 因合作杨-特勒效应分别在 14 K 和 34 K 经历二级相变.在 T_c 以上，空间群是 D_{4h}，T_c 以下，空间群是 D_{2h}. 而原胞中两个等效的稀土离子的位置对称性是 D_{2d}. 对于 $DyVO_4$ 晶体，从高温四方相(D_{4h} 对称)变到低温正交相(D_{2h} 对称) 是耦合布里渊区中心 B_{1g} 振动模的结果；对于 $TbVO_4$ 晶体，这一对称性的改变是归于耦合布里渊区中心 B_{2g} 振动模的结果. 当温度增加至相变点，与低能电子态的杨-特勒分裂有关的软电子模降低到低频.

图 9-5-3(a) 给出了 $TbVO_4$ 晶体的软电子模的温度依赖关系.随着温度向相变点(34K)趋近，E 型声子发生分裂，电子激发能发生改变，即从相变点以下的 A_1-A_1 模能量差 52.2 cm^{-1} 减小到相变温度以上(77K)的能量为 18 cm^{-1} 的 A_1-B_1 模跃迁，正如图 9-5-3(b)所示[34]. 由于 $TbVO_4$ 相变相应于布里渊区中心 B_{2g} 振动模对称的晶格畸变，拉曼散射可以进行测量研究；与此同时，布里渊散射测量弹性常量 C_{66} 的温度依赖关系说明在这样的杨-特勒相互作用中，布里渊区中心声学声子起主导作用[35].

理论上采用了平均场处理杨-特勒效应中离子-离子之间的耦合问题. 这种耦合是通过光学声子和声学声子之间的耦合以及通过宏观应变引起的，后者的宏观的应变产生了长程相互作用，主宰了钒酸盐 $TbVO_4$，$TmVO_4$ 中的相互作用. 对于简并的轨道双对，平均场哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{l \neq l'} J(l,l')\sigma^z(l)\sigma^z(l') \tag{9.5.33}$$

这里态$|\sigma^z(l) = \pm 1\rangle$与 l 位置畸变的排列有关，沿 x 方向取+1，沿 y 方向取−1(晶体的四方轴沿 z 方向). 当 $\sum_{l \neq l'} J(l,l') = k_B T_c$ 时，式(9.5.33)得到序参量$\langle\sigma^z\rangle$的布里渊变量，从 $T = 0$ 时的 1 减小到相变温度 T_c 下的零. 因而布里渊散射是研究具有杨-特

勒效应一类材料相变的一种重要的技术.

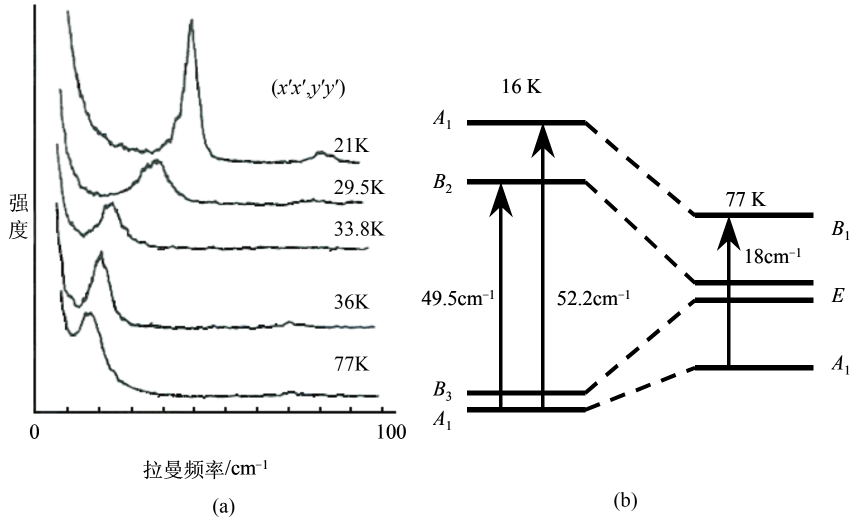


图 9-5-3　$TbVO_4$ 晶体的软电子模(a)和相变温度(34K)上下的低能电子能级(b)[34].

9.6　有序-无序相变

一类晶体离子的位置从相变温度 T_c 以下一类有序阵列改变到 T_c 以上无序阵列，称发生了有序-无序相变.KDP，KDRb，KDAs 等氢键材料中 K，P，Rb，As 经历了有序-无序过程，T_c 以上质子变为无序.NH_4Cl，NH_4Br 晶体也属于有序-无序相变，氨离子经历旋转无序，质子位置呈任意的分布. 瑞利散射，布里渊散射，拉曼散射对其相变进行研究[36,37]. 我们将讨论代表性的 $NaNO_2$ 材料的有序-无序相变. $NaNO_2$ 在 163℃发生结构相变，从相变温度以上的顺电相变为 T_c 以下的铁电相，相应的空间对称性从 D_{2h}^{25} 变为 D_{2v}^{20}. 图 9-6-1 给出了 $NaNO_2$ 晶体相变点上下在 b-c 面的原子排列情形. 可以看出，在相变点以上，Na 和 NO 呈无序的排列，在相变点以下，它们呈有规则的有序排列. 由于在高温顺电相和低温铁电相氧原子位置的差异不是无限小，这一相变属于一级相变. 研究 $NaNO_2$ 晶体的有序-无序相变可以采用图 9-6-2 所示的双位阱模型进行描述.左边的位阱相应于图 9-6-1 所示的 N 离子左边的氧.低温时大部分的 NO_2 离子处在双位阱的相同边，原子以小振幅和高频在二次阱中振动，偶尔隧穿到双位阱的另一个阱. 因而该系统具有两个特征频率，一个是在双位阱中任意一个阱振动的准谐频率ω_0，另一个是一个位阱到另一个位阱的平均隧穿时间的倒数. 在极化率虚部出现两个峰，一个位于ω_0，另一个位于更低的频率.这些峰具有相同的对称性和相同的本征矢量.拉曼散射研

究有序-无序型相变的特征是，当温度趋近于相变点时，特征峰的频率不发生变化，峰的强度降低，峰的半宽度加宽，到达相变点时，特征峰消失. 随温度从 T_c 以下趋近相变点 T_c，NH_4Br 晶体的 1420 cm^{-1} 模和 NH_4Cl 的 1444 cm^{-1} 模的强度下降的同时，线宽加宽直至峰消失，这一宽化现象归于有序相中无序的不断扩展的结果. 事实上 NH_4^+离子的取向短程序一直保持到 T_c 温度，而拉曼选择定则有关的长程序(大约 500 nm 或者更长一些)当温度达到 T_c 时单调地衰减到零. 这两个拉曼峰的宽度成为对拉曼谱贡献的动量空间区域的一种度量. 当然如果光学声子支是无色散型的，则线宽的加宽现象就不出现了. 值得注意红外光谱的研究也发现在 NH_4Cl，NH_4Br 的有序相随温度趋近相变温度时出现光学声子的宽化现象.

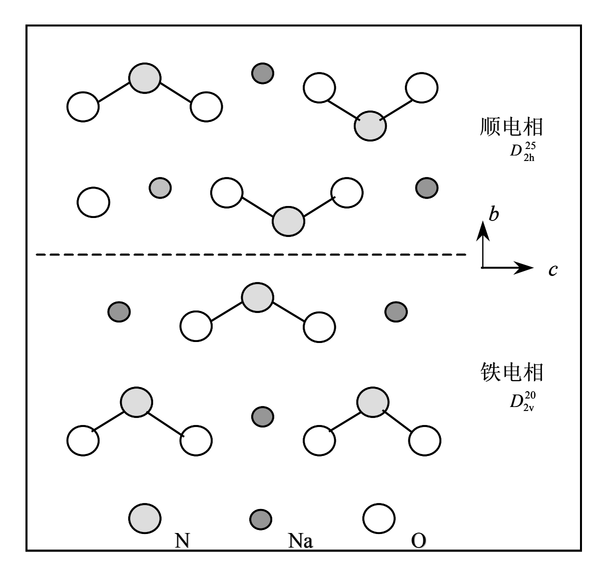


图 9-6-1　亚硝酸钠($NaNO_2$)顺电相和铁电相在 b-c 面的原子排列.

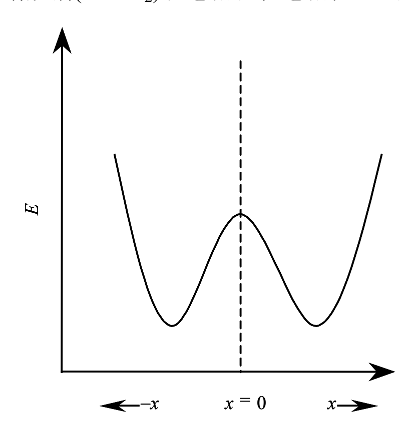


图 9-6-2　铁电 $NaNO_2$ 两个稳定取向的双位阱能量-取向示意图.

9.7　铌酸锂和钽酸锂的混合型相变

如前所述, 按原子的运动来分, 相变被分为位移型(软模型)和有序-无序型. 近年来一些实验结果表明，存在一类相变兼有位移型相变和有序-无序相变的特征，我们称其为混合型相变. 代表性的材料可以列举 $LiNbO_3$，$LiTaO_3$，$KNbO_3$，KDP，TSCC 等. KDP 是氢键铁电材料, 普遍认为它的铁电性很大程度上和晶格中质子隧穿以及氢键有关，将其归入有序-无序相变一类，然而压力有关的拉曼散射当压力超过 6 千巴时，KDP 出现传播型，不是扩散型的欠阻尼软模，谐振子模型比德拜模型更适合于描述其相变动力学. 三肌氨氯化钙(TSCC)是单轴铁电体. 它的自发极化小(0.27 μC/cm^2)，相变熵大(ΔS=0.38 卡/克分子・开)，居里常数小(c_0=58 K)，因而人们将其归入有序-无序相变一类. 拉曼散射不仅发现它的欠阻尼软横向光学声子模ω_{TO}，而且观察到它的软的纵向光学声子模ω_{LO}[38]. 布里渊散射测量发现 TSCC 沿[100]，[001]声子的频移和线宽具有大的反常，归于极化和声子的线性耦合的结果，沿[010]的声子反常来自电致伸缩耦合[39]. 按照软模理论，ω_{LO} 是由短程力项和长程库仑力项之和的贡献，在任何温度下ω_{LO} 不会趋于零. 然而由于 TSCC 的库仑力长程力项贡献很小，ω_{TO} 和ω_{LO} 具有几乎相同的由于短程力的本征不稳定性趋于零的温度依赖关系. 我们将以代表性的两种材料铌酸锂和钽酸锂讨论混合型铁电相变的特征.

铌酸锂和钽酸锂是属于具有氧八面体的 ABO_3 型结构的铁电体，具有与钙钛矿相类似的性质. 铌酸锂的居里点为 1480 K，钽酸锂的居里点为 880~930 K，具有样品的依赖关系，与晶体的生长条件，内部应力有关[40]. 室温下每个原胞中具有两个结构元. 相变点以下，它们处于铁电相，具有对称性 $RC3(C_{3v}^6)$；相变点以上处于顺电相，具有对称性 $R\bar{3}C(D_{3d}^6)$ [41]. 相当长时间以来，对这两类材料的相变归属有着争论. 一种观点认为它们属于位移型相变[42]，其论据是当温度趋近于相变点时，拉曼散射测量到的横向光学声子 A_1(TO)模软化. 另一种观点认为它们属于有序-无序型的，拉曼散射和中子散射测量发现相变点附近模没有软化，而是瑞利翼发散[43,44]. 详细的温度有关的拉曼光谱研究表明，铌酸和钽酸锂中测量到的 A_1(TO)模是软模，但是该模当温度趋于相变点时不是完全软化，而是部分软化，也就是说，到达相变点，软模的频率没有变为零而是某个较小的数值；软模的线宽在相变点呈超线性的发散，表明它们的相变属于兼有位移型和有序-无序型相变的特征[9,10,45].

图 9-7-1 给出了 $LiTaO_3$ 晶体在 $x(zz)y$ 散射几何配置下 A_1(TO)模的温度关系. 图中实线是拟合谐振子模型下的响应函数χ的结果[46]

$$\chi^{-1}(\omega,T)=\omega_0^2(T)-\omega^2-\mathrm{i}\omega\gamma_0(T)-\frac{\delta^2(T)}{1-\mathrm{i}\omega\tau(T)} \tag{9.7.1}$$

式中 ω_0 和 γ_0 分别是软模 A_1(TO)的频率和线宽，$\tau(T)$ 是德拜弛豫时间，$\delta^2(T)$ 是阻尼谐振子的耦合强度. 拉曼强度正比于 $[kT/(\hbar\omega)]\mathrm{Im}\,\chi(\omega,T)$.

由图 9-7-1 可知，随着温度升高，A_1(TO)模向低频方向移动. 当温度达到居里点 881 K 时，A_1(TO)模的频率达到 178 cm^{-1}，这说明该模发生部分软化.

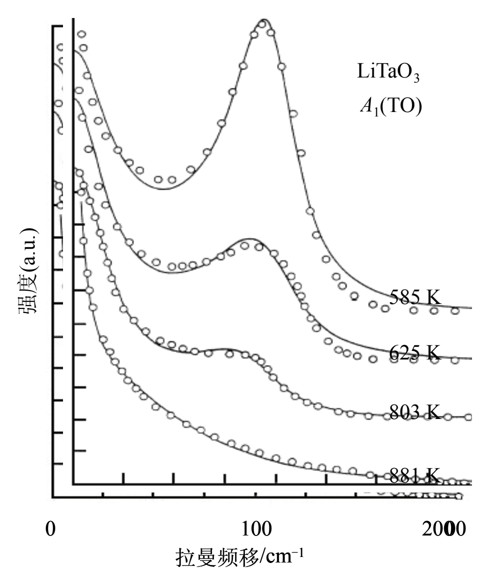


图 9-7-1　$LiTaO_3$ 晶体 $x(zz)y$ 配置下 A_1(TO)模的温度效应[9].

图 9-7-2(a)和(b)分别是化学计量比铌酸锂(Li∶Nb=1∶1)和非化学计量比铌酸锂(Li∶Nb=0.51∶0.49)晶体在不同温度下的拉曼光谱. 实线是实验数据拟合方程(9-8-1)得到的. 当温度趋近相变点时，化学计量比铌酸锂晶体的 A_1(TO)模从室温下的 279cm^{-1} 下降到 1224 K 温度时的 229 cm^{-1}；非化学计量比铌酸锂晶体的 A_1(TO)模相应地从 275 cm^{-1} 降低至 232 cm^{-1}. 这说明铌酸锂晶体中存在声子软化效应. 根据推算，它的相变温度，该模没有完全软化到零，只是呈现了部分软化.

图 9-7-3(a)是钽酸锂晶体 A_1(TO)模拉曼线宽的温度依赖关系. 图中实线是实验数据拟合如下描述单轴晶体线宽发散方程得到的[47]：

$$\gamma(T)=\mathrm{A}+\mathrm{B}T+\frac{\mathrm{C}T_\mathrm{C}^*}{T_\mathrm{C}^*-T} \tag{9.7.2}$$

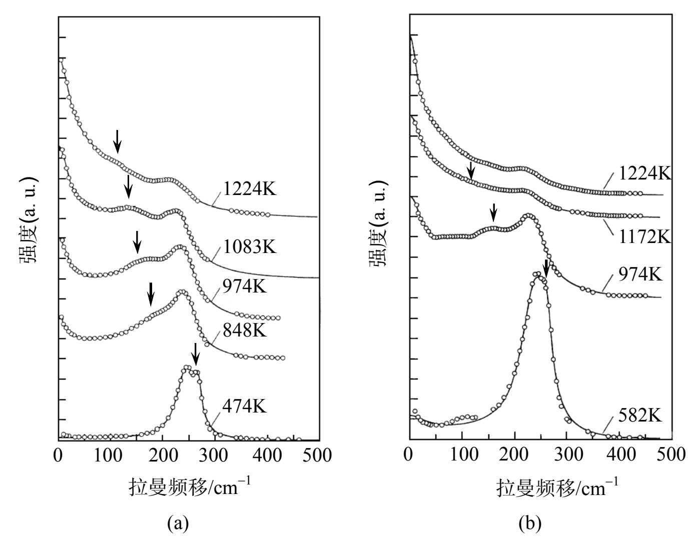


图 9-7-2　(a)非化学计量比铌酸锂在不同温度的拉曼光谱，其中箭头标出了软模的位置，(b)化学计量比 $LiNbO_3$ 晶体在不同温度的拉曼光谱，其中箭头标出了软模的位置[10].

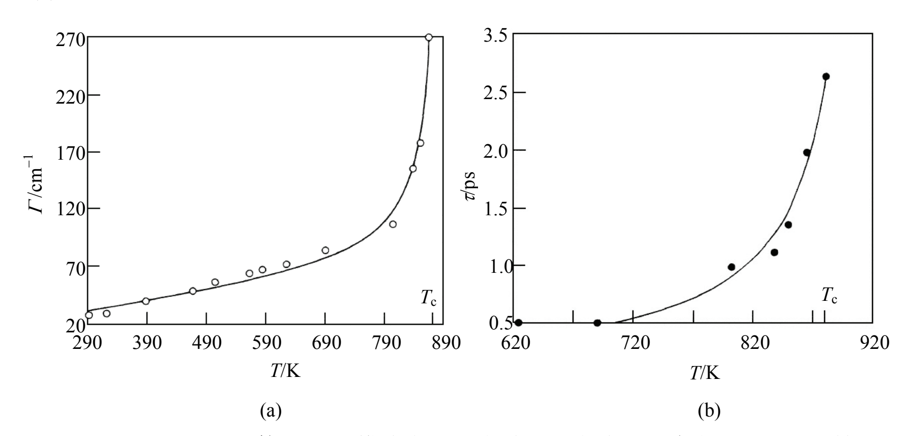


图 9-7-3　(a)$LiTaO_3$ 晶体 A_1(TO)模线宽的温度关系，实线是拟合方程(9-7-2)的结果；(b)$LiTaO_3$ 晶体弛豫时间的温度关系，实线是拟合方程(9-7-3)的结果[9].

其中 T_C^* 不等于居里温度，而是可调参量. 最好的拟合时，A=1.5 ± 5.5 cm^{-1}，B=0.075 ± 0.01 cm^{-1}/K，C=5.5±0.3，T_C^*=890 ± 2 K. 由图 9-7-3(a)可以看出，随着温度上升，A_1(TO)模的线宽增加，T 趋于相变温度 T_c 时，该线宽超线性地发散，说明在 T_c 附近，瑞利翼的急剧上升是由于线宽的超线性增宽的结果，反映了相变的有序-无序特性. 钽酸锂晶体弛豫时间 τ 的温度特性示于图 9-7-3(b). 实线是实验值拟合如下方程的结果：

$$\tau(T) = \tau_0 \frac{T_C^*}{T_C^* - T} = \tau_0 / t \tag{9.7.3}$$

这里 T_C^*=923 K，τ_0=0.12 ps. 接近相变点时，弛豫时间出现慢化现象. 方程(9.7.1)中出现的耦合强度 $\delta^2(T)$ 是描述 A_1(TO)声子和德拜弛豫之间的相互作用.

图 9-7-4(a), (b) 和(c), (d)分别示出化学计量比和非化学计量比铌酸锂的线宽温度关系，软模耦合强度 $\delta^2\tau$ 以及弛豫时间倒数 τ^{-1} 的温度关系. 化学计量比 $LiNbO_3$ 样品显示了满足式(9.7.3)的温度有关的弛豫时间，τ_0^{-1} = 1740±430 GHz，即 τ_0^{-1} = 58±14 cm^{-1}. 这是二级相变预期的平均场依赖关系. 非化学计量比样品的弛豫时间倒数和温度没有依赖关系，τ_0^{-1}=540±30 GHz. 显然这是由于缺陷引起的.

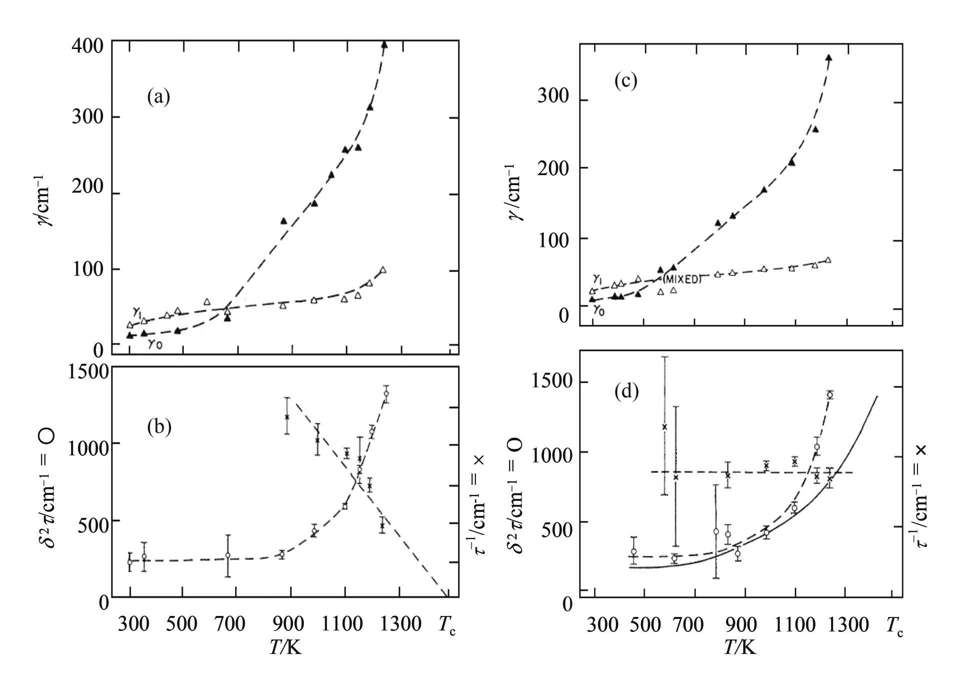


图 9-7-4　(a)化学计量比铌酸锂晶体线宽的温度关系，(b)软模耦合强度 $\delta^2\tau$，弛豫时间倒数 τ^{-1} 的温度关系，(c)非化学计量比铌酸锂晶体线宽的温度关系，(d)软模耦合强度 $\delta^2\tau$，弛豫时间倒数 τ^{-1} 的温度关系[10].

9.8　准弹性散射和中心峰

中子散射和光散射发现，当温度趋近相变点，散射谱的零频附近，出现线宽很窄的准弹性散射分量，称其为中心峰. 一般认为中心峰和软模有着紧密的关联，也和某些慢响应过程有关. 动态中心峰因其峰太窄或者太宽而不容易被检测到. 中心峰具有不同的类型，其中之一正常的瑞利峰受到温度的起伏而增强，峰宽具有波矢 q 的平方依赖关系，峰宽则对温度不敏感；反映某种类型的弛豫耦合机制(例

如平移耦合机制和其他自由度耦合机制)有关的山形峰属于另一类中心峰，它们不能在散射谱上直接观察到；第三类是由其他自由度引起的附加峰，比如分子的重新取向引起的，在散射谱上可直接观察到. 它可以和平移自由度耦合，也可以不与其耦合. 第二类和第三类中心峰很难区分，它们的峰宽和温度有关，而与波矢 q 无关. 研究表明运动缺陷会引起窄的动态中心峰[48]. 中心峰在 T_c 附近的窄化表明存在两种不同的峰: 非本征中心峰和本征中心峰. 前者是由动态杂质和序参量的起伏之间的耦合引起的；后者是由非线性的孤立子起伏，商和声子密度引起的. 非本征峰是局域的，而本征峰是描述在高温相中低温相的集团运动或者微畴运动的非线性元激发. 因而提出了“弛豫缺陷原胞”的模型予以描述之，中心峰的宽度则由弛豫缺陷原胞的来回跳动时间标度.

拉曼散射和布里渊散射是研究准弹性散射和中心峰的有力工具. 布里渊散射研究 KDP 中心峰[49]和 $KTaO_3$ 中心峰[50]，拉曼散射研究 $TbVO_4$ 晶格畸变的声学声子软化[51]和 $LiTaO_3$ 相变点附近的准弹性散射[9]，布里渊散射研究 PLZT，$PbZrO_3$ 准弹性散射中心峰[52].

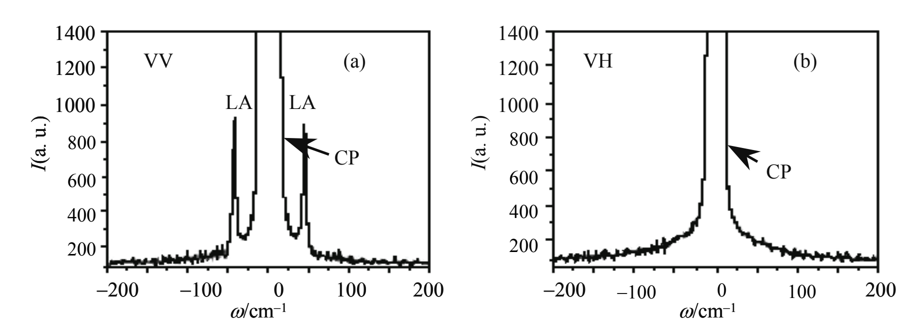


图 9-8-1　PLZT(10/65/35)室温下的布里渊光谱. LA 纵向声学声子，CP 中心峰. (a)入射散射偏振处于垂直/垂直偏振组态，(b)入射散射偏振处于垂直/水平偏振组态. 布里渊测量的自由谱范围: 300 GHz，布里渊谱扫描范围: −200~200 GHz[52].

作为研究实例，布里渊散射研究掺镧锆钛酸铅(PLZT)的中心峰. PLZT 在 Zr/Ti=65/35 比例下，是典型的弛豫铁电体. 它具有重要的应用前景. 弛豫体的性质决定于 La 的浓度，当 La 掺杂引起 A 位的空位过量时，铁电长程序受到破坏，形成局域极性微区，而不是建立长程序铁电态. 只有当外加一个直流偏置场($>E_c$=5 kV)才能建立铁电长程序. 因而没有外加直流偏置场的情况下，弛豫铁电体受到局域极性微区的支配. 光散射研究发现，局域极性微区的起伏产生了一类如图 9-8-1 所示的温度有关的中心峰[52]. 图 9-8-1(a)是入射散射偏振处于垂直/垂直偏振下测量到的 PLZT(10/65/35)材料的布里渊谱，图 9-8-1(b)则是入射散射偏振处于垂直/水平偏振下的布里渊谱. LA 是纵向声学声子，CP 是中心峰. 从物理的观点看，由于 PLZT 中不存在位移型性质，似乎软模的耦合不大可能，然而微区布里渊散射

研究发现在温度−80~200℃范围，测量到中心峰的强度和半高宽呈现宽的反常．当温度从较高值向介电最大温度 T_m 趋近时，纵向声学声子和横向声学声子显示宽范围的软化，而中心峰在 90±10℃变得很窄，强度很高[53~54]．透射电子显微镜观察发现，这个温度是局域极化微区尺寸饱和的温度[55]．

9.9　无公度体系元激发和热力学理论

如果一个系统的局部晶格性质受到一个周期不等于正常基体晶格周期整数倍的调制，这个系统称为无公度(或者非公度)的．这类调制可以是原子位置，化学成分，合金组分，电荷密度，质量密度，传导电子密度，自旋磁矩等．无公度相存在于多达上百种材料中，例如绝缘体 $NaNO_2$，K_2SeO_4，Rb_2Cl_4，$BaMnF_4$，$RbH_3(SeO_3)$，$Ba_2NaNb_5O_{15}$ 等；准一维固体 $Hg_{3-\delta}AsF_6$；手性铁电液晶；有机材料联苯，二甲苯，部分高聚物晶体；石墨衬底上吸附稀有气体或者 D_2 原子；Bi 系高温超导体等，附录 H 列出了存在无公度相的材料．

无公度调制破坏了晶格的平移对称性，原先的 230 个空间群不能对无公度体系进行描述．当温度降到“锁定”相变温度时，无公度调制变到了公度调制，平移周期性得到回复，这时的周期是原来公度高温相周期的整数倍．锁定温度一般也是材料的居里温度，但是对于具有几个无公度相变区的材料，锁定温度低于居里温度．例如 $Ba_2NaNb_5O_{15}$ 铁电光电材料具有两个无公度相变温区：较低的温区 20~105 K，较高的温区 543~582 K，它的锁定温度 T_c=20 K，它的居里温度是高于较高的温区发生铁电-顺电相变的温度 838 K(图 9-10-1)．

9.9.1　无公度元激发——振幅子和相位子

无公度体系存在两类元激发，一类称作振幅子(amplitudon)，另一类称作相位子(phason)，它们的频率分别以 ω_a 和 ω_{ph} 表示(图 9-9-1)．前者相应于位移波的空间和时间变化，即振幅振荡，这和位移型公度相中软横向光学声子模相类似；后者相应于位移波相位的振荡，它是扩散型的模，具有零频，相位子模处在连续极限，类似声学支，又称 Goldstone 模．它能够回复破缺了(畸变了的无公度相)的连续相位对称性．如果系统具有 m 维无公度调制，则具有 m 个这样的对称性回复的 Goldstone 模．在公度调制体系，具有最佳相位使系统自由能取极小值，然而在无公度体系，相位在每个格点均不同，因而不存在最佳的相位使系统自由能取极小值．由于晶格的分立性，孤立子的钉扎引进一个能隙到相位子谱中(也称为零频滑动模)，所以实验测量相位子十分困难．由于热起伏引起的不钉扎的孤立子则产生无公度漂动孤立子相，预料存在无能隙的滑动模．其振幅小，具有软模型的温度行为．图 9-9-2 给出了相位子和振幅子两者相位起伏和振幅起伏的振荡行为．可以

看出它们与波矢分别具有正弦和余弦关系.

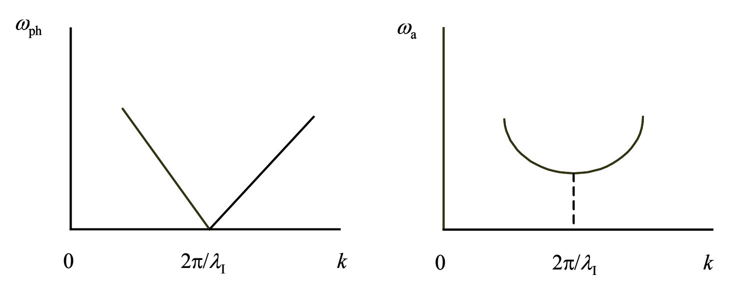


图 9-9-1　平面波无公度体系的元激发振幅子(ω_a)和相位子(ω_{ph})的色散关系，无公度调制波矢 $k_I = 2\pi/\lambda_I$，λ_I 是无公度调制波长.

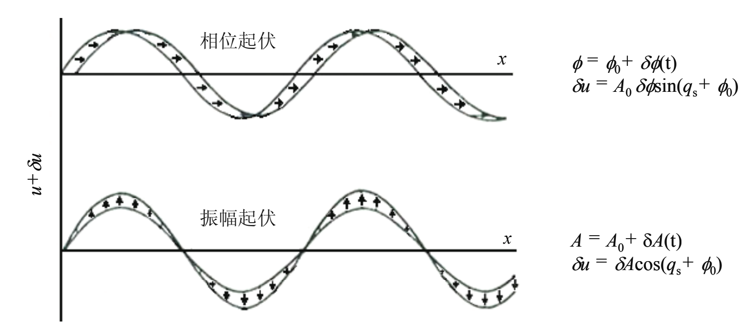


图 9-9-2　无公度体系振幅子，相位子的振幅起伏和相位起伏.

9.9.2　无公度相变热力学理论和孤立子模型

无公度体系是对应于波矢 $k\neq 0$ 的非均匀不稳定模的非线性系统. 无公度体系按序参量的多少分类，可以分为一分量系统和多分量系统. 一分量系统如 $NaNO_2$，二分量系统如 K_2SeO_4，$KCP(K_2Pt(CN)_4Br_{0.3})$，$Sc(NH_2)_2$；四分量系统如 $Ba_2NaNb_5O_{15}$，$BaMnF_4$，联苯；六分量系统如 1T 多型过渡金属硫化物；十二分量系统如 2H 多型硫化物 2H-$TaSe_2$. 下面我们处理二分量无公度系统. 该系统的热力学势密度可表示为

$$g(x)=\frac{\alpha}{2}(p^2+q^2)+\frac{\beta}{4}(p^4+q^4)+\frac{\gamma}{2}p^2q^2+\delta\left(p\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}x}-q\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}\right)+\frac{k}{2}\left[\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}\right)^2+\left(\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}x}\right)^2\right] \tag{9.9.1}$$

式(9.9.1)中 p，q 代表两个分量，前三项表示朗道型热力学势，它是按序参量的级数展开的；第四项表示栗弗席兹项，最后一项表示减小 p，q 梯度的弹性项. 假定 β，γ和温度无关，$\alpha=\alpha_0(T-T_0)$，整个系统的热力学势有

$$F=\int g(x)\,\mathrm{d}x \tag{9.9.2}$$

求解方程(9.9.2)的极小值得到如下的欧拉方程

$$k\frac{\mathrm{d}^2 p}{\mathrm{d}x^2}-2\delta\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}x}-(\alpha p+\beta p^3+\gamma pq^2)=0 \tag{9.9.3}$$

$$k\frac{\mathrm{d}^2 q}{\mathrm{d}x^2}+2\delta\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}-(\alpha q+\beta q^3+\gamma qp^2)=0 \tag{9.9.4}$$

当下列行列式的主子式等于 0

$$\begin{vmatrix}\alpha+\kappa k^2 & 2\delta k_{\mathrm{I}}\\ -2\delta k_{\mathrm{I}} & \alpha+\kappa k^2\end{vmatrix}=0 \tag{9.9.5}$$

高温相 $p=q=0$ 相对于周期解是不稳定的. 这一情形出现在顺电-无公度相变温度

$$T_{\mathrm{I}}=T_0+\frac{\kappa k_{\mathrm{I}}^2}{\alpha_0} \tag{9.9.6}$$

这里无公度波矢 $k_{\mathrm{I}}=|\delta|/\kappa$，方程(9.9.3)和(9.9.4)的解为

$$p=A\sin(k_{\mathrm{I}}x) \tag{9.9.7}$$

$$q=A\cos(k_{\mathrm{I}}x) \tag{9.9.8}$$

无公度的振幅 A 通过系统的热力学势对 A 求偏导得到

$$A^2=\frac{4}{3\beta+\gamma}\left(\frac{\delta^2}{\kappa}-\alpha\right) \tag{9.9.9}$$

由于 δ 和 κ 与晶格周期无关，调制周期 $\lambda=2\pi/k_{\mathrm{I}}$ 一般不是顺电相晶格周期的简单整数倍. 方程(9.9.3)中栗弗席兹项的存在阻止了相变直接从顺电相到达公度相，因为对于无公度波矢 k_{I}，软模频率成为 0. 图 9-9-3 给出了无公度相的色散关系. 从布里渊区中心(铁畸)趋近，或者布里渊区边界趋近 k_{I}，频率趋于极小值.

在较低的温度，相变到公度相，从 k_{I} 变到 k_0. 相应的相变温度

$$T_{\mathrm{c}}=T_0-\frac{\pi^2}{2}\frac{\beta+\gamma}{\beta-\gamma}\frac{\delta^2}{\kappa\alpha_0} \tag{9.9.10}$$

无公度体系的公度相的相位是常数，由规则的畴壁分开或者相位孤立子隔开，相的变化很快，相的畸变减小系统的自由能. 无公度序参量(相位)-无公度调制曲

线上出现的台阶是孤立子波，即出现孤立子的结果. 在理论上是多个非线性波方程解的结果. 公度畸变的低温相和无公度畸变相的差异是: 前者具有有限数目的相孤立子，孤立子之间的距离随温度的下降而增加，即孤立子密度增加. 在锁定相变温度 T_c，孤立子数目等于零，畸变周期锁定到原来公度晶格的整数倍进入公度相. 所以孤立子的密度是序参量. 宽孤立子，多孤立子的晶格与原晶格不公度，窄孤立子厚度为几个晶格常量线度，在能量上考虑孤立子集中在原胞的特定位置. 孤立子之间的距离等于晶格间距的整数倍，结构因而是公度的. 随温度的降低，孤立子的密度不是连续的变化，而是呈分立台阶式的变化，体系经历了一系列的一级相变. 理论上也预言了一系列的一级相变，因此称其为“魔鬼的阶梯”(devil’s staircase). 考虑到晶格的分立性，孤立子进入公度超晶格引起魔鬼的阶梯的行为，假如钉扎的能量足够低时，热起伏可以克服，则孤立子不受到钉扎，在较高的温度下孤立子可以自由地在晶格中运动，这时孤立子之间的间距不局限于原胞尺度的整数倍，这就进入了真正的无公度相，而孤立子的密度随温度连续变化.

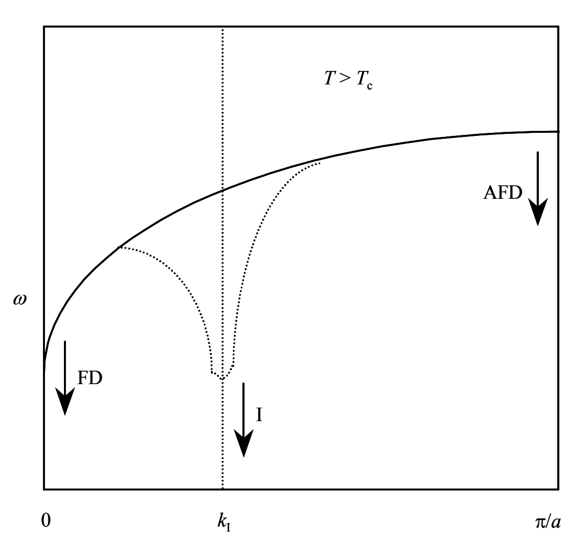


图 9-9-3　无公度体系色散关系，$k_I = 2\pi\lambda_c$ 无公度调制波矢，FD 铁畸，I 无公度，AFD 反铁畸.

9.9.3　位移型无公度体系元激发的位移型特性

图 9-9-4 给出了具有无公度相的位移型相变晶体中振幅子，相位子模的能量的温度行为. 该图说明相变的动态特性是位移型的. 较高能量激发的一支(振幅子支)的温度行为，不论从高温的顺电相趋近于无公度相变温度 T_I，还是从较低温度的公度相经无公度相趋近于 T_I，均类似于位移型公度相变中的“软”光学声子支的温度特性. 因此拉曼散射能够用于测量研究振幅子的相变特性. 对于能量较低的

“相位子”支，只考虑正则近似，忽略杂质缺陷钉杂效应情形下，该模是扩散型的，在无公度相具有零频. 因而不可能通过拉曼散射予以测量研究.

9.9.4 有序-无序无公度体系的应变-序参量相互作用

图 9-9-5 描述具有无公度相的有序-无序相变晶体中振幅子和相位子的温度特性. 本节说明了具有无公度相的位移型相变的振幅子的相变特性. 如果相变是有序-无序型，而不是位移型的，那么不存在与频率有关的软模，这和公度相情形一样. 就拉曼效应而言，没有什么温度依赖关系可以研究.然而存在一种序参量和某些弹性常量直接的强烈耦合(我们将在下一节讨论这样的耦合)，布里渊散射技术能够探测到这种耦合. 图中阴影部分代表了非线性耦合引起的不稳定声子支的加宽.

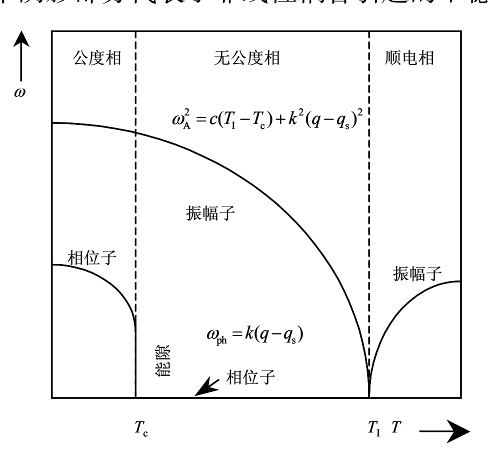


图 9-9-4 具有无公度相的位移型相变晶体中振幅子，相位子的能量-温度依赖关系. T_I 无公度相变温度[56].

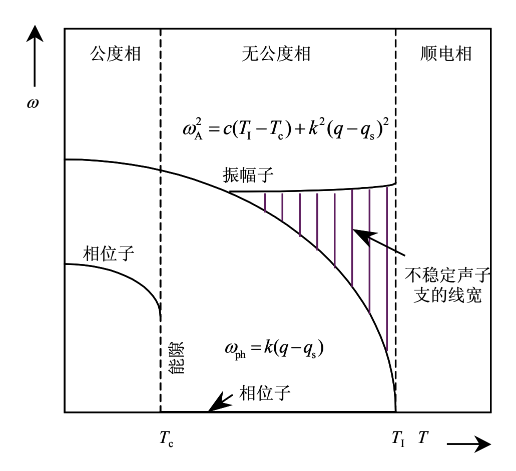


图 9-9-5 具有无公度相的有序–无序型相变晶体中振幅子，相位子模的能量-温度依赖关系，T_c 居里温度[56].

9.10　铌酸钡钠晶体无公度相变的布里渊散射

铌酸钡钠晶体属于钨青铜结构，经历了多个相变区.如图 9-10-1 所示，从高温到低温的相变序为：在 838 K(居里温度)经历从顺电-铁电相变，582 K 从铁电相进入上无公度相区，该相的温区宽度为 39 K，当温度降到 543 K 时，进入了准公度相，当温度到达 105 K，又进入了与 $2q$ 无公度结构有关的下无公度相区，在 20 K 回到了公度相[57]. 有人利用 X 射线衍射[58]、透射电子显微镜[59,60]、中子散射[61]对上无公度相区诸如无公度调制因子δ、无公度卫星斑点、无公度畴结构、下无公度区的双晶反常等进行了研究. 布里渊散射对铌酸钡钠晶体上、下无公度区的声子反常和声子的弛豫特性进行了研究[45,62,63]. 图 9-10-2(a)是通过布里渊散射测量的频移，由第 5 章 5.1.14 式频移和声速的关系求得声速，再由关系式 $\rho v^2 = C$ (其中ρ是样品的密度)得到弹性常量 C. 显然在 105 K 处出现λ反常. 这是λ反常有关的无公度相变. 附录 C 列出了 7 个晶系的弹性常量，包括各晶系的弹性常量的独立个数. 由图 9-10-2(b)看出布里渊谱峰的线宽随温度的变化，同样在 105 K 出现了极大值. 由复弹性理论有

$$C(\omega) = C(\infty) - \frac{\Delta C}{1 - \mathrm{i}\omega\tau(T)} \tag{9.10.1}$$

其中 $C(\infty)$是静态介电常量，$\tau(T)$ 是温度有关的弛豫时间，如果我们将式(9.10.1)

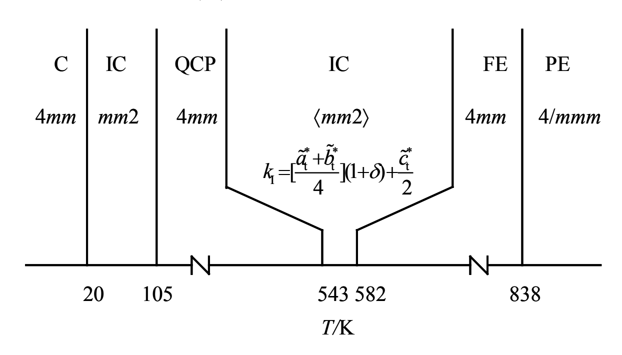


图 9-10-1　铌酸钡钠晶体相区分布图: PE 顺电相，FE 铁电相，IC 无公度相，QCP 准公度相，C 公度相[57].

分解为实部和虚部则有

$$\rho v^2 = \mathrm{Re}\,C = C(\infty) - \frac{\Delta C}{1 + \omega^2\tau^2(T)} \tag{9.10.2}$$

$$\Gamma(T)=(\operatorname{Im}C)\frac{q}{2\pi\rho v}+\Gamma_{\infty}=\Gamma_{\infty}+\frac{\Delta C\tau(T)}{1+\omega^{2}\tau^{2}(T)}\cdot\frac{q^{2}}{2\pi\rho} \tag{9.10.3}$$

其中Γ_∞是远离相变点的线宽，q 是激发波矢，比较式(9.10.2)和(9.10.3)得到弛豫时间的表达式

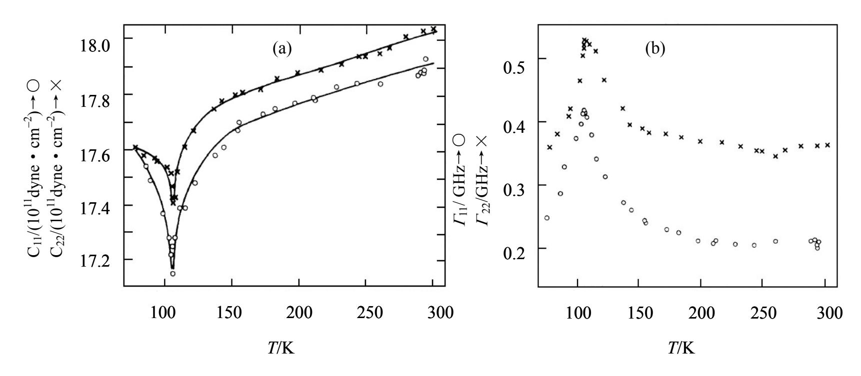


图 9-10-2(a)　$Ba_2NaNb_5O_{15}$ 晶体弹性常量 C_{11} 和 C_{22} 在 T_c= 105 K 的λ反常，实线是拟合弹性常量–温度关系 $C=C(0)+AT-B/(T-T_c)$的结果；(b)$Ba_2NaNb_5O_{15}$ 晶体 T_0 = 105K 附近的布里渊线宽，Γ_{jj} (j=1，2)，与弹性常量 C_{jj}(j=1，2)有关[45].

$$\tau(T)=\frac{\Gamma(T)-\Gamma_{\infty}}{C(\infty)-C(T)}\cdot\frac{2\pi\rho}{q^{2}} \tag{9.10.4}$$

对于温度处于 105 K 附近的弹性常量 C_{11}，C_{22}，弛豫时间有

$$\tau^{-1}(T,q)=\left|\frac{T-T_{\mathrm{c}}}{T_{\mathrm{c}}}\right|\tau_{1}^{-1}+\tau_{2}^{-1}(q) \tag{9.10.5}$$

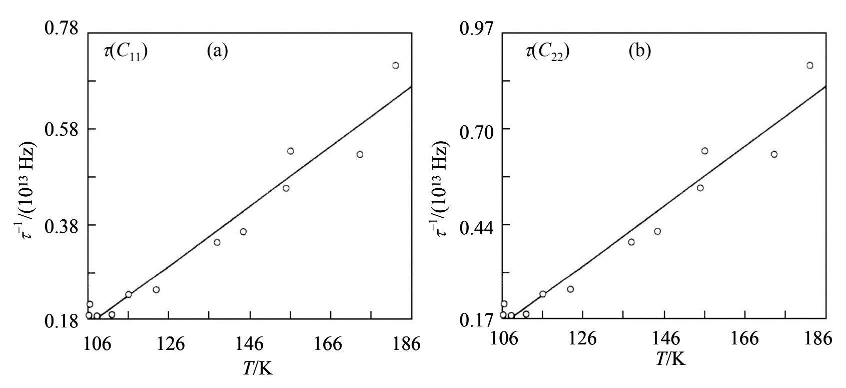


图 9-10-3　$Ba_2NaNb_5O_{15}$ 晶体在 T_c 以上，与弹性常量 C_{11} 有关(a)，与 C_{22} 有关(b)的弛豫时间倒数的温度依赖关系，实线是拟合方程(9.10.5)的结果[45].

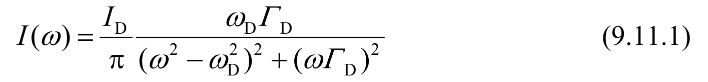
图 9-10-3 给出了铌酸钡钠晶体在 $T_c = 105$ K 以上弹性常量 C_{11}，C_{22} 有关的弛豫时间倒数的温度依赖关系，直线是实验数据点(圆圈)拟合方程(9.10.5)的结果. 方程(9.9.14)中Γ_∞的数值，对于 C_{11} 等于 210 MHz，对于 C_{22} 等于 360 MHz，这里弛豫时间τ_1 表示振幅子和声学声子的相互作用，对于 C_{11}，$\tau_1 = (2.0\pm0.2)\times10^{-13}$s，对于 C_{22}，$\tau_1 = (1.3\pm0.2)\times10^{-13}$s. 这些数值和上无公度相变点($T_I = 582$ K)的弛豫时间值$\tau_1 = (1.7\pm0.2)\times10^{-13}$s 相当吻合.

9.11　量子顺电体的布里渊散射

进一步研究表明原来被认为属于赝铁电体的 $SrTiO_3$，$KTaO_3$ 在低温下显示量子顺电行为. 当温度分别降到 37 K 和 10 K，铁电起伏受到布里渊区中心横向光学声子模的制约，由四方相转变进入了量子相干态-量子顺电态[64,65]. 它的低温晶格动力学行为受到人们的关注: 在这一温区出现了许多反常行为，例如某些切变模出现不寻常的低温软化[66]. 光散射谱出现新的宽布里渊双对[67~69]. 对于前者，模的反常软化是归于应变和电极化梯度之间的双线性耦合，导致横向声学声子 TA 支和横向光学声子 TO 支的反交叉. 在小波矢(q)下该耦合按照 q^2 的比例关系只降低 TA 声子频率；对于后者，出现的宽布里渊双对则通过第二声[70]，光学声子交叉等进行了研究[71,72]. 近来以 ^{18}O 同位素替代 $SrTiO_3$ 中的 ^{16}O 探索布里渊双对的起源，发现在铁电相变附近软模频率随温度发生了很大的变化. 图 9-10-1 记录了 ^{18}O 同位素替代 $SrTiO_3$ 通过高分辨率布里渊光谱仪得到的 20 K 温度以上和铁电相变点附近的布里渊谱[73]. $SrTiO_3$ 的镜面垂直于$[1\bar{1}0]$，与[001]，[110]方向呈 45°，因而可以在 90° 散射几何组态下测量 Q//[001]和 Q//[110]布里渊谱，在整个温度范围，小的单轴压力加在立方$[1\bar{1}0]$方向，使得在立方-四方相变下形成的四方畴的 c 轴择优取向于[001]方向.布里渊谱的测量是在 6 通(3+3)桑德科克串接法布里-珀罗干涉仪上完成的，布里渊谱锐度超过 100.

图 9-11-1(a)是 Q//[001]组态下 STO18 温度有关的布里渊谱. 在两个温度 24.8 K 和 29 K 时宽的双峰出现于 20 GHz，C_{33} 纵向声学声子 LA 和 C_{44} 横向声学声子 TA 分别出现于 53 GHz 和 28 GHz，而在温度 53.8 K 和 88.5 K 观察到宽的中心峰(谱线上 75 GHz 峰是仪器的奇异峰). 从布里渊谱线随温度的变化看出，随着温度的降低，中心峰的强度下降，温度低于 40 K 出现布里渊双对. 图 9-11-1(b)显示了 Q//[110]组态下 STO18 布里渊谱的温度关系. 没有观察到布里渊双对，中心峰强度也随温度降低而减小，但是斯托克斯和反斯托克斯 TA 模频率之间的中心峰显示了平台型，这归于立方-四方相变下形成的反相晶界[67]. 和图(a)不同的是图(b)中在高频边没有出现 LA 模的拖尾，说明宽的中心峰具有各向异性.

布里渊双对可以由阻尼谐振子模型予以分析，双对的线型为



$$I(\omega)=\frac{I_{\mathrm{D}}}{\pi}\frac{\omega_{\mathrm{D}}\Gamma_{\mathrm{D}}}{(\omega^2-\omega_{\mathrm{D}}^2)^2+(\omega\Gamma_{\mathrm{D}})^2} \tag{9.11.1}$$

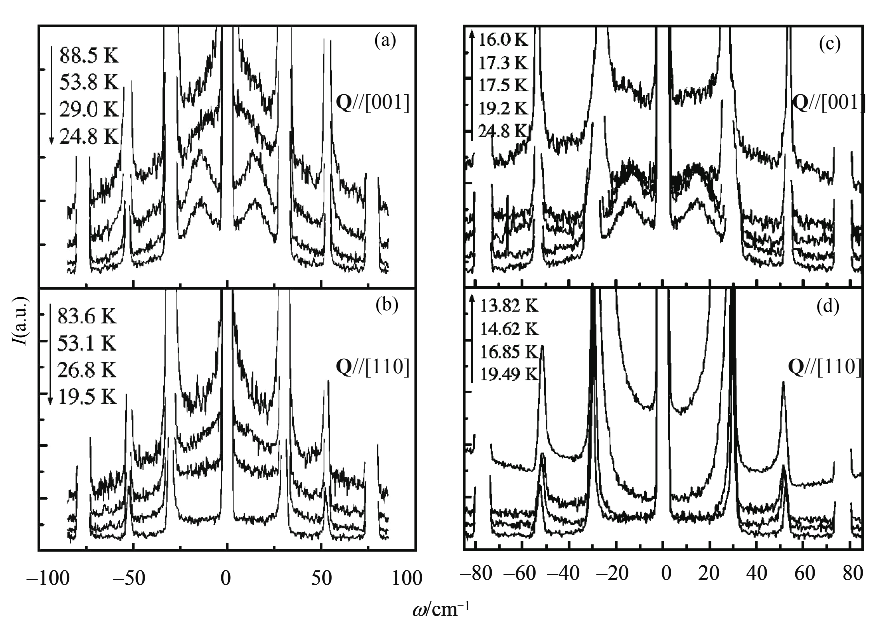


图 9-11-1　STO18($SrTiO_3$ 同位素 ^{18}O)在温度 20 K 以上的布里渊谱: (a)散射矢量 Q//[001]，(b)Q//[110]；STO18 在铁电相变温度 T_c 附近的布里渊光谱: (c)Q//[001]，(d)Q//[110] [73].

其中 I_{D}，Γ_{D} 和 ω_{D} 分别是布里渊双对的积分强度，阻尼常数和频移.宽的中心峰和来自铁电软模 E_u 的宽的背景也进行了拟合. E_u 模在四方相是不活性的，然而在量子顺电温区则是活性的[67,74]. 偏振布里渊谱测量表明，布里渊对，中心峰和背景分量均具有强烈的偏振特性.从拟合分析得到 STO18 的退偏度大约为 10/47. 出现 LA 声子的高频尾，说明在 VV 组态(即入射和散射偏振均处于垂直方向)出现的拖尾结构(与 STO16 情形类似)是布里渊双对和 LA 声子耦合的结果[67].

图 9-11-1(c)和图 9-11-1(d)是 Q//[001]和 Q//[110]组态下 STO18 布里渊双对谱在铁电相变附近随温度的变化关系. 谱强度随温度的降低而增加，在中心峰频区除了布里渊双对外还出现新的结构. 温度一直到 17 K 均观察到宽的双对结构，在高频区显示了反常行为，说明低频光学声子谱随温度发生了变化.

9.12　低原子序数材料压力相变的拉曼散射

低原子序数材料在压力下的行为受到人们的关注，原因是由于它们的高度可压缩性，引起原子间或者分子间大的距离变化；其简单的电子结构容易对理

论进行有效的检验以及在不同的压力范围出现不同方式的量子行为[75]. 低原子序数材料在压力下的拉曼散射研究对揭示它们的相行为和晶格动力学具有重要的意义[76]. 氢在 300 GPa 下存在三个相(相 I，II 和 III). 具有六角密堆积(hcp)结构的相 I,不存在对称性允许的电子振子(vibron),其频率应在 4500 cm^{-1} 的偶极跃迁，而弥散型的谱型属于多声子带，即电子振子和旋子(roton)带. 在相 II 观察到弱的红外电子振子带，可能是由无序或者应变诱发的[77]. 相 III 则出现很强的电子振子[78]. 当一个梯度磁场加在稠密氢分子上形成的质子自旋反转产生了正氢-仲氢转换[79]，其转换率在分子扩散快，正氢、仲氢分子随机分布情形下和正氢、仲氢近邻的平均数呈正比. 几个代表性的压力下氢的拉曼光谱示于图 9-12-1(a)，低频激发的压力依赖关系则记录于图 9-12-1(b), 其中还示出早先的研究结果. 在相 I 压力有关的频移较弱，出现了旋子模的晶场分裂. 在对称性破缺的相 II 出现新的低频模，它们没有频移，然而相对强度则发生变化[77]. 相 III 显示了压力频移关系. 在较高的频率观察到的谱带是电子振子-摆动子(libron)复合带，这和红外谱中记录的电子振子相关. 相 I 和相 II 之间存在量子力学行为，而相 III 则出现经典型的特性，和分子间较强的相互作用有关[77].

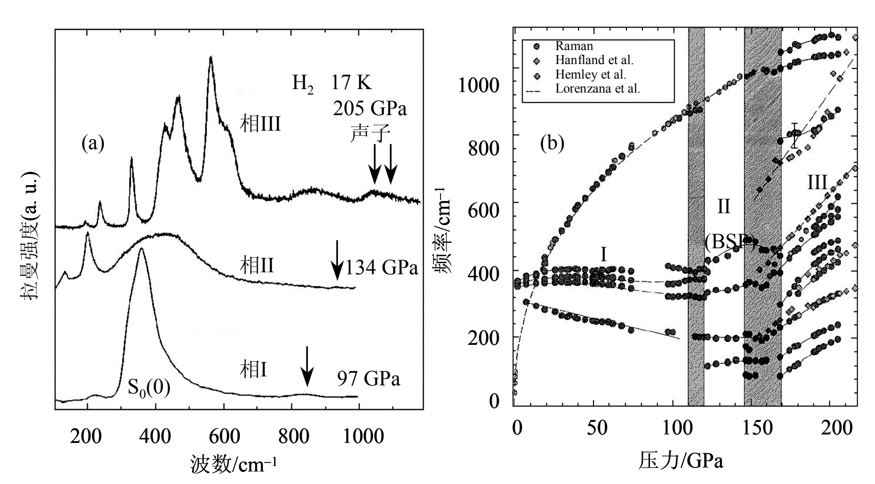


图 9-12-1　(a)分子氢的相 I，相 II 和相 III 的低频拉曼谱[77]，(b)仲氢相 I，相 II 和相 III 的低频拉曼振动模的压力依赖关系[77]，较早纯仲氢的测量结果[80]以及正氢和仲氢混合在 80 K 温度的结果[78,83]. BSP 表示破缺对称相(相 II)[76].

水(H_2O)随压力的升高出现多个相: 水-冰 VI-冰 VII-冰 X. 在很高的压力(210 GPa)下水-冰 X 相变到非分子态. 冰 VI-冰 VII 相显示质子无序或者取向无序，而隧通效应则与冰 VII 和冰 X 相之间相变有关. 属于分子合金的范德瓦耳化合物在压力 7~60 GPa 范围具有稳定的结构.CH_4-H_2 二元化合物具有四种摩尔比的固体化合物：1∶2, 1∶1, 2∶1, 4∶1[80], 具有化学计量比 1∶2 结构的 $CH_4(H_2)_2$ 在 5.6~7.2

GPa 压力下存在拉弗斯(Laves)相，在更高的压力下化学计量比发生变化[81]；30 GPa 压力以上则出现电荷转移过程，C—H 拉伸模和 H_2 电子振子模之间产生不寻常的强度转移. Ar 替代 CH_4 形成了稳定的 1∶2 $Ar(H_2)_2$ 结构也具有拉弗斯相. $Ar(H_2)_2$ 和 $CH_4(H_2)_2$ 高达 40 GPa 的压力有关的拉曼散射研究揭示它们具有丰富的氢电子振子谱，归于位置的分裂和振动的分裂[84]. H_2O 和 H_2 两元系统 1∶1 的包合物在高压下形成连锁的金刚石网状结构，振动光谱测量揭示在 30 GPa 压力下包合物达到对称的氢键态[85]. 研究水和其他简单分子构成的两元体系在较高压力下的行为对星际科学的研究具有相当重要的意义.

参 考 文 献

[1] Landsberg G S，Mandelstam L I. Naturwiss，1928，16: 557

[2] Raman C V，Nedungadi T M K. Nature，1940，145: 147

[3] Fleury P A，Worlock J M. Phys Rev，1968，174: 613

[4] Kaminov I P，Damen T C. Phys Rev Lett，1968，20: 1105

[5] Fleury P A，Scott J F，Worlock J M. Phys Rev Lett，1968，21: 16

[6] Brody E M，Cummins Z H. Phys Rev Lett，1968，21: 1263

[7] Scott J F，Phys Rev Lett，1968，21: 907

[8] Buerger M J. Phase Transformations in Solids. Smoluchowski R，Meyer J E，Weyl W A. New York: Wiley，1951:183

[9] Zhang M S，Scott J F. Phys Rev B，1986，34: 1880

[10] Okamoto Y，Wang P C，Scott J F. Phys Rev B，1985，32: 6787

[11] 张明生. 钽酸锂和铌酸锂铁电混合型相变. 自然科学进展，1991，1: 487

[12] Chen J，Fan C G，Li Q，Feng D. J Phys C，1988，21: 2255

[13] 冯端. 金属物理学第二卷 · 相变. 北京: 中国科学出版社，1990

[14] Bruce A D，Muller K A，Berlinger W. Phys Rev Lett，1979，42: 85

[15] Steigmeier E，Auderset H. Solid State Communs，1973，12: 565

[16] Courtens E，Coddens G，Hennion B，Hehlen B，Pelous J，Vacher R. Phys Scr T，1993，49: 430

[17] Muller K A. Ferroelectrics，1996，183: 11

[18] Habbal F，Zvirgzds J A，Scott J F. J Chem Phys，1978，69: 4984

[19] Peierls R E. Quantum Theory of Solids. Oxford: Oxford University Press，1955

[20] Coleman L et al. Solid State Commun，1973，12: 1125

[21] Jahn H，Teller E. Proc Roy Soc，1937，161: 220

[22] Gehring G A，Gehring K A. Rep Prog Phys，1975，38；1

[23] Deng Y，Zhang M S，Wang J L，Gu Q R. Int J Mod Phys B，2005，19: 2669

[24] Zhang P，Yin Z，Chen Q，Zhang M S. Ferroelectrics 1997，197: 121

[25] Yin Z，Zhang P，Chen Q，Zhang M S. Ferroelectrics，1995，168: 139

[26] Beerman H F. Infra Phys，1975，15: 225

[27] Harbeke G，Steigmeier E F，Wehner R K. Solid State Communs，1970，8: 1765

[28] Zhang M S，Scott J F. Ferroelectric Letts，1986，6: 147

[29] Dobal P S，Katiyar R S，Bharadwaja S S N，Krupanidhi S B，Applied Physics Letters，2001，78: 1730

[30] Stanley H E. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. Oxford: Oxford University Press，1971

[31] Cochran W. Adv Phys，1960，9: 387

[32] Cowley R A. Adv Phys，1963，12: 421

[33] Cooke A H，Ellis C J，Gehring K A，et al. Solid State Commun 1970，8: 689
[34] Elliott R J，Harley R T，Hayes W，Smith S R P. Proc R Soc A，1972，328: 217
[35] Sandercock J R，Palmer S B，Elliott R J，Hayes W，Smith S R P，Young A P. J Phys C，1972，5: 3126
[36] Lazay P D，Lunacek J H，Clark N A，Benedek G B. in Light Scattering Spectra of Solids. Wright G B. New York: Springer Verlag，1969
[37] Wang C H，Fleury P A. in Light Scattering Spectra of Solids. Wright G B. New York: Springer Verlag，1969
[38] Fujimoto S，Yasuda N，Funado S. J Phys D，1982，15: 1469
[39] Hikita T，Schnackenberg P，Schmidt V H. Phys Rev B，1985，31: 299
[40] Chowdhury M R，Peckham G E，Saunderson D H. J Phys C，1978，11: 1671
[41] Abranhams S C. J Phys Chem Solids，1973，34: 521
[42] Johnston Jr W D，Kaminov I P. Phys Rev，1968，168: 1045
[43] Penna A F，Porto S P S，Wiener A E. Solid State Communs，1977，23: 377
[44] Samuelsen E J，Grande A P. Z Phys B，1976，24: 207
[45] Zhang M S，Yagi T，Oliver W F，Scott J F. Phys Rev B，1986，33: 1381
[46] Bruce A D，Cowley R A. Adv Phys，1980，29: 219
[47] Scott J F，Sanjurjo J A. Solid State Commun，1986，58: 687
[48] Halperin B I，Varma C M. Phys Rev B，1976，14: 4030
[49] Lagakos N，Cummins H Z. Phys Rev Lett，1975，34: 883
[50] Lyons K B，Fleury P A. Phys Rev Lett，1976，37: 101
[51] Hutchings M T，Scherm R，Smith S H，Smith S R P. J Phys C，1975，8: L393
[52] Jiang F M，Kojima S. Ferroelectrics，2002，266: 19
[53] Shabbir G，Ko J H，Kojima S，Yin Q R. Appl Phys Lett，2003，82: 4696
[54] Shabbir G，Kojima S. 10th European Meeting on Ferroelectricity (EMF 2003)，3-8 August，2003 Cambridge，UK
[55] Viehland D，Xu Z，Payne D A. J Appl Phys，1993，74: 7454
[56] Scott J F，张明生. 激光光散射作为铁电材料科学研究的工具. 物理学进展，1988，8: 48
[57] 张明生，尹真. 结构相变和声子特性. 物理学进展，1993，13: 150
[58] Schneck J，Denoyer F. Phys Rev B，1981，23: 383
[59] Manolikas C. Phys Stat Sol (a)，1981，68: 653
[60] Pan X Q，Hu M S，Yao M H，Feng D. Phys Stat Sol (a)，1985，91: 57
[61] Schneck J，et al. Phys Rev B，1982，25: 1766
[62] Young P W，Scott J F. Phase Transitions，1986，6: 175
[63] Zhang M S，Okamoto Y，Wang P C，Scott J F. Bull of The Amer Phys Soc，1986，31: 602
[64] Müller K A，Berlinger W，Tosatti E. Z Phys B，1991，84: 277
[65] Muller K A. Ferroelectrics，1996，183: 11
[66] Hehlen B，Kallassy Z，Courtens E. Ferroelectrics，1996，183: 265
[67] Hehlen B，Perou A L，Courtens E，Vacher R. Phys Rev Lett，1995，75: 2416
[68] Hehlen B，Arzel L，Tagantsev A K，Courtens E，Inaba Y，Yamanaka Y，Inoue K. Phys Rev B，1998，57: R13 989
[69] Watanabe M，Yamaguchi M，Yagi T. Ferroelectrics，1996，218: 169
[70] Courtens E，Hehlen B，Fahri E，Tagantsev A K. Z Phys B: Condens Matter，1997，104: 641
[71] Scott J F，Ledbetter H. Z Phys B: Condens Matter，1997，104: 635
[72] Scott J F，Chen A，Ledbetter H. J Phys Chem Solids，2000，61: 185
[73] Yamaguchi M，Yagi T，Tsujima，Hasebe H，Wang R，Itoh M. Phys Rev B，2002，65: 172102
[74] Uwe H，Lyons K B，Carter H L，Fleury P A. Phys Rev B，1986，33: 6436
[75] Polian A，Loubeyre P，Boccara (Ed) Molecular Systems at High Density. New York: Plenum，1989

[76] Hemley R J，Mao H K. J Phys C，1998，10: 11157
[77] Goncharov A F，Hemley R J，Mao H K，Shu J. Phys Rev Lett，1998，80: 101
[78] Hanfland M，Hemley R J，Mao H K. Phys Rev Lett，1993，70: 3760
[79] Motizuki K，Nagamiya T. J Phys Soc Japan，1956，11: 93
[80] Somayazulu M S，Finger L W，Hemley R J，Mao H K. Science，1996，271: 1400
[81] Somayazulu M S，Hemley R J，Goncharov A F，Mao H K，Finger L W. Eur J Solid State Inorg Chem，1997
[82] Lorenzana H E，Silvera I F，Goettel K A. Phys Rev Lett，1990，64: 1939
[83] Hemley R J，Mao H K，Shu J. Phys Rev Lett，1990，65: 2760
[84] Hemley R J，Goncharov A F，Somayazulu M S，Mao H K. Asian J Phys 1998，7: 319
[85] Vos W L，Finger L W，Hemley R J，Mao H K. Chem Phys Lett，1996，257: 524
[86] Scott J F. Soft-mode spectroscopy: Experimental studies of structural phase transitions. Review of Modern Physics，1974，46: 83
[87] Scott J F，Clark N A.Incommensurate Crystals，Liquid Crystals，and Quasi-Crystals. NATO Adv Sci Institutes Series. New York: Plenum Press，1987
[88] Scott J F. Raman Spectroscopy of Structural Phase Transitions// Light Scattering near Phase Transitions. Cummins H Z，Levanyuk A P. Amsterdam: North-Holland Publishing Company，1983
[89] 张明生. 相变的激光光散射研究进展. 光散射学报，1990，2: 28
[90] Zhang M S，Ma W H，Yin Z，Ming N. B.，Microstructures，phase transitions and phonon natures in ferroelectric PT and BT: invited talk at 1997 International Mini-Workshop on Ferroelectricity，Yeungnam University，Korea，Aug 30，1997
[91] Zhang M S，Yin Z. Phonon Behaviors in ABO_3 Perovskite Materials: invited talk at 1st Intern Nanjing University-Yeungnam University Workshop on Ferroelectric and Electronic Materials，Nanjing，Dec 19，1997

第 10 章　高温超导体的结构和声子特性

本章介绍高温超导体的历史发展和应用，介绍超导几个基本参量和效应包括零电阻和迈斯纳效应，同位素效应，能隙，相干长度和穿透深度等. 阐述高温超导体的晶格结构，振动对称性和晶格振动拉曼光谱计算. 叙述 Y 系特征拉曼光谱，声子频率和氧浓度以及压力关系，掺杂电荷再分布和相干峰载流子密度效应；Y，Bi，Hg 系超导体的结构相变和 Bi 系的无公度相变；高温超导体 Y，Bi，Hg，Tl 系的能隙，声子自能，声子反常效应，电子拉曼散射，双磁振子拉曼散射，声子相互作用方诺效应和压力效应. 最后论述不含铜超导体 WO_3，钙钛矿型 $MgCNi_3$ 以及 MgB_2 的结构特性和声子特性. 有关本章的评述论文和专著见参考文献[38]，[61]，[171]~[173].

10.1　高温超导的发展及其应用

1911 年翁纳斯[1]首先观察到水银超导电性. 将温度降至液氦 4 K 水银的电阻突然消失. 1913 年他获得诺贝尔物理学奖. 从此到七十年代初发现铌-锗(Nb_3Ge)超导薄膜(临界温度 T_c=23.3 K)，在长达六十年间，超导的临界温度一直维持在较低的水平(30 K 以下). 1933 年，德国研究者迈斯纳和奥森菲尔德[2]发现超导材料推斥磁场的特性. 一块磁体运动到导体附近，在导体中感应电流. 这是发电机工作的原理. 然而在超导体情形，感应的电流形成磁场，否则将贯穿超导材料，引起磁体的推斥. 这一现象说明了强烈的抗磁性，称作迈斯纳效应. 强烈的迈斯纳效应致使一个磁体可以悬浮起来. 以后的十多年，相继发现了其他的金属，合金，化合物超导体. 1941 年 NbN 材料的超导温度为 16K，1953 年 VSi 在 17.5 K 显示了超导性. 1962 年西屋公司开发了第一根商用的 Nb 和 Ti 的合金超导线. 60 年代在英国卢瑟福-阿佩尔顿(Ruther ford-Appleton)实验室发展了由 Nb，Ti 外面包裹 Cu 构成的高能粒子加速器磁体，并且在 1987 年首先应用于美国费米(Fermi-Tevatron)实验室. 1957 年，巴丁，库珀和施瑞弗创建了超导 BCS 理论，满意地解释元素和简单合金当温度趋于零度时的超导性，他们获得了 1972 年诺贝尔物理学奖[3]. 对于较高温度以及不同的超导系统，BCS 理论具有局限性. 1962 年英国剑桥大学约瑟夫森预言，库珀电子对可以隧穿两个超导体由薄介质连接构成弱耦合结，这被称为约瑟夫森效应[4]. 这一预言后来得到证实，他分享了 1973 年诺贝尔物理学奖. 约瑟夫森效应结在超导量子干涉器(SQUID)中用作重要的电子器件. SQUID 成为

一种能够检测微弱磁场信号的测量仪器. 1964 年斯坦福大学的利特尔(B. Little)提出有机超导体的可能性. 1980 年丹麦哥本哈根大学的研究者和三个法国的研究者成功地合成了理论上提出的有机超导体$(TMTSF)_2PF_6$. 该材料在 1.2 K 和高压下出现超导性，从理论上证明了设计分子的现实可能性.

20 世纪 80 年代是超导发展史上具有转折意义的时代. 1986 年 IBM 瑞士的研究者缪勒和贝特诺兹发现了镧钡铜氧$(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$ 陶瓷超导体，其临界温度达到 35K[5]. 他们于 1987 年获得了诺贝尔物理学奖. 缪勒和贝特诺兹的陶瓷高温超导的开创性工作很快在世界范围引起了强烈的响应. 人们将多种元素氧化物进行配比形成种类繁多的陶瓷超导材料，以获得高的 T_c 和大的临界电流. 目前发现了 150 种以上的化合物超导体，它们的相变温度超过 23K. 少量的铅加入使得这类铜氧化物的超导温度达到 58 K. 1987 年阿拉巴玛州洪特菲尔大学的研究组将钇替代镧，首次获得了液氮以上的 T_c (92K)，今天称为 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (简称 YBCO123)超导体. 新的一类铋锶钙铜(BiSrCaCuO)氧化物超导体的临界温度达到 110 K. 值得提起的是外加元素并且是有毒元素 Tl 使超导 T_c 有了大幅度的提高. TlCaBaCuO 超导体的临界温度达到 125K. Hg 系超导体的临界温度达到 130K 以上. 1993 年科罗拉多大学翁巴斯里以及瑞士苏黎世的研究组席林等首先合成了超导相变温度达到 138 K 的 Hg 系高温超导体[6] Tl 掺杂的 HgTlBaCaCuO 是目前在大气压下 T_c 最高的超导体，并为 1994 年科罗拉多国家标准和技术研究所哥特法布勃(Ron Goldfarb)证实. 同在 1993 年休斯敦大学朱经武发现 Hg-1223 在 150Kbar 压力下 T_c 达到 153 K[7]，31 GPa 压力下 T_c 达到 164 K[8].

九十年代初在电子掺杂的 A_3C_{60}(A 是碱金属 ＝K，Rb，Cs)富勒烯化合物中发现超导性，超导相变温度达到了 30 K[9,10]. 1997 年发现当温度接近绝对零度时，金的合金和铟的合金都是超导体，并且是自然的磁铁. 此后发现不少化合物超导体.

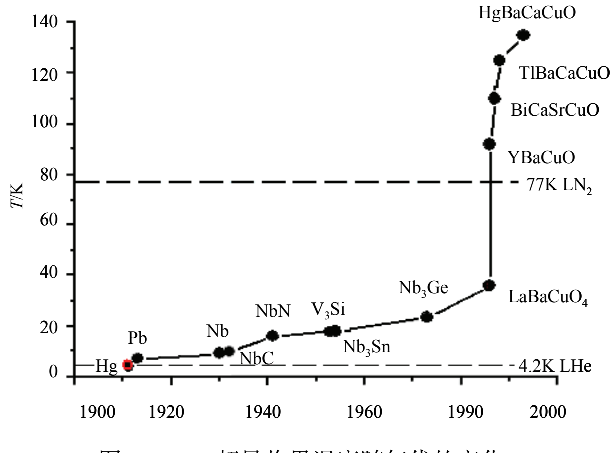


图 10-1-1　超导临界温度随年代的变化.

1999 年魏兹曼研究所的研究者莱赫和查巴发现了不含铜的超导材料，表面具有 $Na_{0.05}WO_3$ 结构的 WO_3 晶体，显示了 91 K 的超导临界温度[11]. 2001 年出现非氧化物钙钛矿型结构的超导体 $MgCNi_3$，它具有超导临界温度 8 K[12]. 2003 年日本和美国的研究者发现临界温度 39 K 的超导材料 MgB_2[13]. 2005 年报道，增加交替的 CuO_2 面的权重比，可提高超导体的 T_c. 从而出现了 Sn 基超导化合物. 例如 Sn-3212-(Sr，Y)超导体通过钙(Ca)和铥(Tm)的替代，大幅度提高了临界温度.

图 10-1-1 给出了超导临界温度上升的年代变化. 随后的表 10-1-1 列出了代表性的超导材料的临界温度，其中 Hg 系的最高 T_c 达到了 138 K.

表 10-1-1　超导材料的临界温度

超导材料	临界温度	超导材料	临界温度
$(Hg_{0.8}Tl_{0.2})Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.33}$	138 K	(La，Sr，Ca)$_3Cu_2O_6$	58 K
$HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+}$	133~135K	$La_2CaCu_2O_{6+}$	45 K
$HgBa_2CuO_4$+	125~126K	(Eu，Ce)$_2$(Ba，Eu)$_2Cu_3O_{10+}$	43 K
$(Hg_{0.8}Tl_{0.2})Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.33}$	123~125K	SrNdCuO	40 K
$HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+}$	94~98 K	(La，Ba)$_2CuO_4$	35~38 K
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	127~128K	(Nd，Sr，Ce)$_2CuO_4$	35 K
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_{9+}$	126 K	Pb_2(Sr，La)$_2Cu_2O_6$	32 K
$(Tl_{0.5}Sn_{0.5})Ba_2(Ca_{0.5}Tm_{0.5})Cu_2O_x$	123 K	$(La_{1.85}Ba_{.15})CuO_4$	30 K
$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$	118~120 K	MgB_2	39 K
$Tl_2Ba_2CuO_6$	~120 K	$Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$	30 K
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	118 K	Nb_3Ge	23.2 K
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_{9+}$	112 K	Nb_3Si	19 K
$(Tl_{0.5}Sn_{0.5})Ba_2(Ca_{0.5}Tm_{0.5})Cu_2O_x$	103 K	Nb_3Sn	18.1 K
$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$	95 K	Nb_3Al	18 K
$Sn_2Ba_2(Ca_{0.5}Tm_{0.5})Cu_3O_x$	115~120K	V_3Si	17.1 K
$Sn_2Ba_2(Sr_{0.5}Y_{0.5})Cu_3O_8$	86 K	Ta_3Pb	17 K
$Bi_{1.6}Pb_{0.6}Sr_2Ca_2Sb_{0.1}Cu_3O_y$	115 K	V_3Ga	16.8 K
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110 K	Nb_3Ga	14.5 K
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_9$	110 K	V_3In	13.9 K
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	95~96 K	NbN	16.1 K

续表

超导材料	临界温度	超导材料	临界温度
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	91~92 K	$Nb_{0.6}Ti_{0.4}$	9.8 K
$(Ca_{1-x}Sr_x)CuO_2$	110 K	$MgCNi_3$	7~8 K
$Pb_3Sr_4Ca_2Cu_5O_{15}$	100~104K	C	15 K
$Pb_2Sr_2(Ca，Y)Cu_3O_8$	70 K	Nb	9.25 K
$AuBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$	99 K	Pb	7.80 K
$AuBa_2(Y，Ca)Cu_2O_7$	82 K	V	5.40 K
$AuBa_2Ca_2Cu_3O_9$	30 K	$RuSr_2(Gd，Eu，Sm)Cu_2O_8$	~58 K
$NdBa_2Cu_3O_7$	96 K	$ErNi_2B_2C$	10.5 K
$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$	95 K	$YbPd_2Sn$	~2.5 K
$GdBa_2Cu_3O_7$	94 K	UGe_2	~1 K
$TmBa_2Cu_3O_7$	92 K	$URhGe_2$	~1 K
$NdBa_2Cu_3O_7$	90 K	$ZrZn_2$	~1 K
$GdBa_2Cu_3O_7$	89 K	$AuIn_3$	50 μ K
$La_2Ba_2CaCu_5O_{9+}$	79 K	$Sr_{0.08}WO_3$	2~4 K
$(Sr，Ca)_5Cu_4O_{10}$	70 K	$Tl_{0.30}WO_3$	2.0~2.14K
$GaSr_2(Ca，Y)Cu_2O_7$	70 K	$Rb_{0.27\sim0.29}WO_3$	1.98 K
$(In_{0.3}Pb_{0.7})Sr_2(Ca_{0.8}Y_{0.2})Cu_2O_x$	60 K		

图 10-1-2 示出了超导体的临界电流和磁场之间的关系. 超导温度较低的超导体的临界电流随磁场的增加迅速下降，而 Bi-2212 高温超导体的临界电流随磁场的增加稍有降低，这一平稳的变化说明 Bi 系超导体具有重要的应用意义.

高温超导体从体块材料发展到研究薄膜材料、研究纳米结构型材料，取得重要研究进展据报道已制成超导纳米线: 60 nm 宽，20nm 厚，临界温度达到 87~89 K，具有陡峭的相变温度(小于 3 K)，77K 下临界电流密度在零场下为 $1.2\times10^6 A/cm^2$，在 8T 磁场下为 $1.0\times10^5 A/cm^2$. 实验技术的发展促使高温超导的研究进一步深化. IBM 研究者采用扫描隧道显微镜摄下铜原子周围的电子云，《科学》杂志报道纯铜氧化物超导体 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$的电子云照片. 伯克利大学的研究者获得了铜氧化物超导体杂质原子附近的电子云照片，提供杂质对提高或降低超导温度所起关键作用的信息.

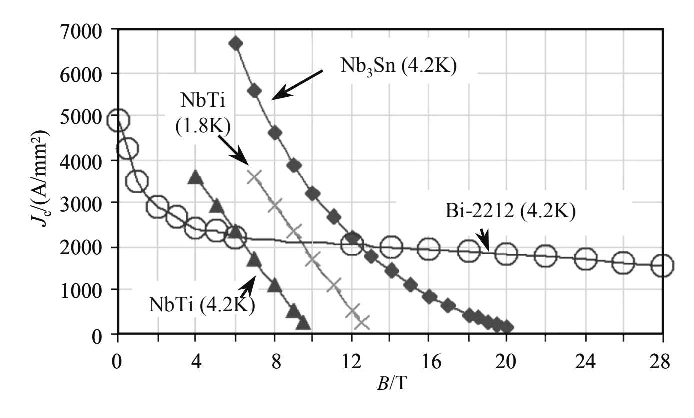


图 10-1-2　超导临界电流和磁场的关系[14].

高温超导体在电力传输上显出优越性，一般的铜电缆传输，10%~15%的电能因发热浪费掉了. 超导材料传输电能，由于其零电阻特性传输效率极高，同样尺寸下超导电缆比普通电缆高 2~10 倍的传输能力. 在马达、发电机、传输线、变压器、错电流限制器、飞轮等方面得到应用. 1987 年阿贡实验室已运用高温超导体首次制作了电马达，这一效应还应用于无摩擦轴承上. 高温超导体在较高温度下保持大电流的优点被用来改进粒子加速器的设计，布鲁克海文国家实验室正筹建高温超导体加速器磁铁. 由高温超导带制成线圈和磁体，完成卢瑟福电缆的检验. 超导线圈用作同步辐射的波纹机和摆动器. 磁悬浮列车早已存在，采用超导磁体悬浮列车则快速，方便，变通性大. 超导磁悬浮列车是利用超导体好比是一个“磁镜”，能将磁力线返回到磁体中所产生的推斥作用使得列车(磁体)悬浮在超导体上面这一原理制成的. 悬浮列车(磁体)被推斥的高度决定于磁场强度和磁体的重量. 高温超导体稀土锌磁致伸缩制动器，能够构成无需超导线圈的持续开关，体积小容易设计磁屏蔽，阻止临近制动器干扰. 利用超导的约瑟夫森效应制备快速电子开关，建立更快的微处理器，在通信、超导计算机等方面的应用具有潜力. $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 在低掺杂下(x=0.01)出现磁形状记忆效应. 磁场垂直于和平行于电流方向时电阻率出现极大值和极小值，从而可利用其记忆和开关特性. 宇航天体研究方面，高温超导颗粒、单晶制成磁性元件对应用于下一代的空间望远镜具有吸引力. 由于超导磁致伸缩材料在没有电源下维持应变场，超导磁铁可以让望远镜在空间长期工作. 超导温度传感器，由低温冷却的半波片置于高温超导轴承中形成的宇宙微波背景偏振计，由于超导轴承的旋转阻力很小，长时间旋转无磨损，适用于卫星和航天系统. 在医学研究方面，超导磁体被制作医学诊断设备，例如磁共振图像仪，它是通过调制质子的自旋频率获得图像的原理制成的.

10.2 超导材料的基本参量和效应

10.2.1 零电阻和迈斯纳效应

元素、金属、合金、化合物、陶瓷等材料当达到临界温度时其电阻率降到零，并且具有排斥磁场的本领，即显示迈斯纳(Meissner)效应，这就是超导体的两个基本特性. 图 10-2-1(a)给出了翁纳斯观察到的现象[1]，当水银冷却至 4 K 时，其电阻率突然降到零. 水银从 T_c 以上的正常态变为 T_c 以下的超导态. 图 10-2-1(b)给出了临界场以下($T<T_c$)超导材料的磁通排斥现象，即在 $T>T_c$ 以上该超导体材料处于正常态，磁力线通过该材料，当 $T<T_c$ 材料进入超导态，磁力线被排斥在该材料之外，这一现象是超导的磁通排斥效应，即上述的迈斯纳效应[2].

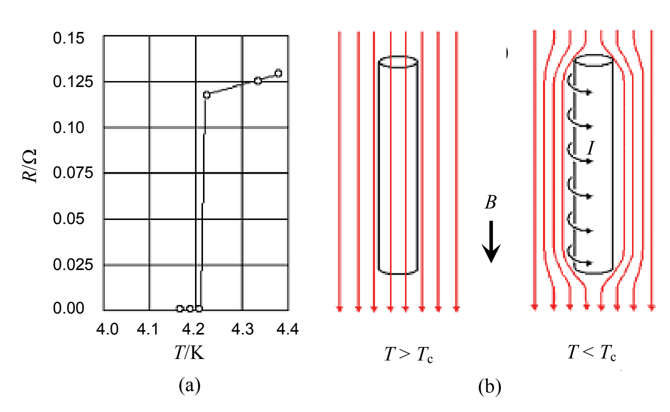


图 10-2-1 (a)水银的电阻温度关系[1]，(b)临界磁场($T<T_c$)下磁通排斥效应(迈斯纳效应).

10.2.2 第一类和第二类超导体

图 10-2-2 给出了第一类和第二类超导材料的磁场-温度关系曲线. 其中图 10-2-1(a)表明当磁场超过 H-T 曲线，材料从超导态进入正常态，所有的外加磁场都受到排斥，这是第一类超导体. 大多数的元素超导体属于第一类超导体. 另一类超导体 如图 10-2-1(b)所示，存在两个临界场 H_{c1} 和 H_{c2}. 当外加场处于 $H_{c1}<H_{外}<H_{c2}$ 时，该材料从超导态没有进入正常态而是进入混合态，称为超导迈斯纳态. 也即它们完全排除低的外加磁场，部分排除高的外加磁场，因而存在高场时，其抗磁性是不完全的，表现出混合型特征，磁场以磁通的形式部分穿透了材料. 直到磁场达到 H_{c2} 时才进入正常态. 第一类和第二类超导体均显示理想的电导，在足够强的磁场下回复到正常导体. 第二类超导体一般比第一类超导体具有更高的临界场. 属于第一类超导体的包括纯的金属如汞，铅等；属于第二类超导体的包括合金如 Nb_3Sn，高温超导体如 LaBaCuO，BaCuO，TlBaCuO. 元素铌也属于第二类超导体.

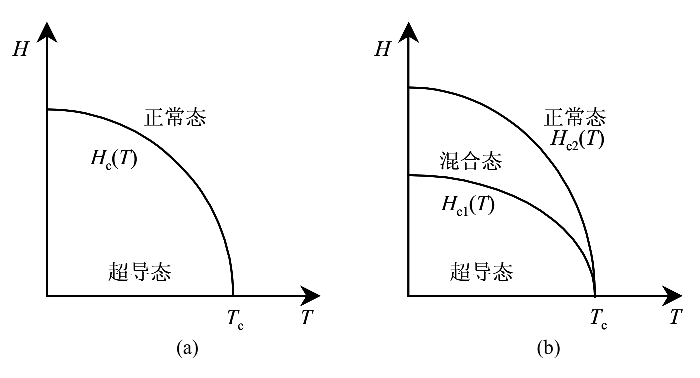


图 10-2-2　(a)第一类和(b)第二类超导体的磁场温度关系.

10.2.3　超导能隙

当特和门特尔松[15]提出了超导基态和准粒子激发态之间存在能隙的概念. 在实验上由科拉克等人首先通过测量超导体的电子比热得到了能隙[16,17]，在远低于 T_c 温度，超导态电子比热 c_s 具有温度的指数关系，正常态的电子比热 c_n 具有温度的线性关系

$$c_s \approx a\gamma T_c \mathrm{e}^{-bT_c/T} \tag{10.2.1}$$

$$c_n \approx \gamma T \tag{10.2.2}$$

其中$\gamma = (3/2)k_B$是正常态的电子比热系数,参量 $b\approx 1.5$, a 可以从式(10.2.1)和(10.2.2)导出. 每个粒子的最小激发能约为 $1.5k_BT_c$，k_B 是玻尔兹曼常量.

BCS 理论指出，电子之间的弱相互作用导致电子气的费米海基态不稳定，形成具有大小相等方向相反的动量和自旋的电子束缚对，称为库珀对. 库珀对的空间尺寸约为相干长度ξ_0. 所谓能隙是指拆散一个电子对产生两个准粒子的激发所需要的最小能量 $E_g=2\Delta(T)$. 当 $T<<T_c$ 时，这个$\Delta(T)$将从 T_c 下的零值增加到一个极限值 $E_g(0) = 2\Delta(0) = 3.528\ k_BT_c$.

10.2.4　伦敦方程，相干长度和穿透深度

1. 伦敦方程

伦敦兄弟俩针对超导的完全导电性和完全抗磁性，从微观电场和磁场的两个方程描述了超导电流[18]

$$\boldsymbol{E} = \frac{\partial}{\partial t}(\lambda \boldsymbol{J}_s) \tag{10.2.3}$$

$$\boldsymbol{B} = -\nabla \times (\lambda \boldsymbol{J}_{\mathrm{s}}) \tag{10.2.4}$$

其中唯象参量

$$\lambda = \frac{4\pi\lambda_{\mathrm{L}}^2}{c^2} = \frac{m}{n_{\mathrm{s}} e^2} \tag{10.2.5}$$

式(10.2.5)中 n_{s} 是超导电子密度，λ_{L} 是穿透深度．方程(10.2.3)和(10.2.4)分别称为伦敦第一方程和伦敦第二方程.

伦敦第一方程(10.2.3)描述超导的完全导电性．因为任何电场都能加速超导电子，而不像在正常导体中那样，只是克服电阻而维持电子的速度不变．方程(10.2.3)与麦克斯韦方程相结合得到

$$\nabla^2 \boldsymbol{B} = \frac{\boldsymbol{B}}{\lambda_{\mathrm{L}}^2} \tag{10.2.6}$$

方程(10.2.6)说明，磁场进入超导样品内部时受到屏蔽，按指数规律衰减，其透入深度为λ_{L}，被称为穿透深度．该方程描述了超导的迈斯纳效应.

从上述两个伦敦方程可以得知，正常态的电流由电场维持；超导态的电流由磁场维持，这时电场只起到加速作用.

如果引入矢量势，并采用伦敦规范: 即 div$\boldsymbol{A}$=0 (或者 div$\boldsymbol{J}$=0)，要求在整个表面上 $\boldsymbol{A}$ 的法向分量与流过表面的任何超流联系在一起，而且在大块样品的内部 $\boldsymbol{A}\to 0$．上述两个伦敦方程可以合并成为如下一个方程

$$\boldsymbol{J}_{\mathrm{s}} = -\frac{1}{\lambda}\boldsymbol{A} \tag{10.2.7}$$

可以看出，式(10.2.7)两边对时间求导数得到伦敦第一方程，两边求旋度得到伦敦第二方程.

2. 相干长度和穿透深度

超导电子密度 n_{s} 上限应该是导电电子总密度 n．若将 n 代入式(10.2.5)，则有

$$\lambda_{\mathrm{L}}(0) = \left(\frac{mc^2}{4\pi n e^2}\right)^{1/2} \tag{10.2.8}$$

$\lambda_{\mathrm{L}}(0)$ 表示当 T 趋于 0 时的穿透深度，它要求 T 趋于 T_{c} 时，超导电子密度 n_{s} 连续地减少到零．测量比较超导样品和正常样品的射频穿透深度发现，超导穿透深度总是大于$\lambda_{\mathrm{L}}(0)$，甚至外推到 T=0 也是如此．这一多余的穿透深度归于波函数的不完全刚性.

匹派[19]提出了相干长度的概念. 超导波函数具有一个类似的特征尺寸ξ_0，用测不准原理可对其估计. 由于只有在费米球表面 $k_B T_c$ 附近内的电子才能在 $T \leqslant T_c$ 时发生的现象中起作用. 这些电子具有一个动量范围$\Delta p \approx k_B T_c / v_F$，这里 v_F 是费米速度. 因而有

$$\Delta x \geqslant \hbar / \Delta p \approx \frac{\hbar v_F}{k_B T_c} \tag{10.2.9}$$

由此可以定义一个特征长度

$$\xi_0 = \eta \frac{\hbar v_F}{k_B T_c} \tag{10.2.10}$$

其中η是一个数量级为 1 的待定常数. 匹派给出了计算超导电流的公式

$$\boldsymbol{J}_s(\boldsymbol{r}) = \frac{3}{4\pi \xi_0 \lambda c} \int \frac{\boldsymbol{R}[\boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}')]}{R^4} \mathrm{e}^{-R/\xi} \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}' \tag{10.2.11}$$

这里 $\boldsymbol{R} = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'$，并且作了如下的假定

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{l} \tag{10.2.12}$$

通过公式(10.2.11)可以计算不同相干长度ξ_0下的穿透深度，发现$\eta = 0.15$ 时，Sn 和 Al 的计算值与实验值吻合得相当好. 这是因为对于这两种金属，$\lambda >> \lambda_L$，在$\lambda << \xi_0$的距离内，$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$减少得很快，超流影响减弱，磁场穿透加强. 在 BCS 理论下待定常数η取 0.18，计算和实验吻合得较好.

10.2.5　超导体的同位素效应

一般情形下，质量的改变在原子质量为 M_A 和 $M_{A'}$的同位素谱线间产生能量差

$$\Delta E_m \approx \frac{m_e}{m_p} \frac{\delta M_A}{M_A M_{A'}} E_\infty \tag{10.2.13}$$

其中 m_e 和 m_p 分别是电子和质子质量，E_∞是电离能.

1. 超导体临界温度 T_c 的同位素效应

超导体临界温度 T_c 的同位素效应可以通过同位素系数α进行描述

$$T_c \propto m^{-\alpha} \tag{10.2.14}$$

其中 m 是离子质量.

由于同位素替代，$m \to m^*$，临界温度 T_c 的变动 ΔT_c 为

$$\alpha = -\frac{m}{\Delta m}\frac{\Delta T_c}{T_c} \tag{10.2.15}$$

式中 $\Delta m = m - m^*$ 是两个同位素质量的差值.

若超导体由不同元素组成，总的同位素系数则等于各个分同位素系数的和

$$\alpha_t = \sum_r \alpha_r = -\sum_r \frac{m_r}{\Delta m_r}\frac{\Delta T_c}{T_c} \tag{10.2.16}$$

2. 超导体贯穿深度 δ 的同位素效应

超导体贯穿深度 δ 的同位素效应可以由同位素系数 β 描述

$$\beta = -\frac{m}{\Delta m}\frac{\Delta \delta}{\delta} \tag{10.2.17}$$

因为 T_c 显示同位素效应，贯穿深度也显示同位素替代效应.而且当趋近 T_c 时该效应愈发强烈.贯穿深度的同位素效应的温度效应关系有

$$\delta^{-2} \propto -\left(1 - \frac{T^4}{T_c^4}\right) \tag{10.2.18}$$

不同的超导体具有不同的同位素系数 α 和 β. 表 10-2-1 给出了不同类型的超导体的同位素系数 α 值. 表中所列同位素系数变化范围较宽，从−2 到+1. PdH(D)和 U 的同位素系数是负值，称反同位素系数，Ru，Zr 的系数等于零，表明没有同位素效应. 同位素数值在 0.5 以上是由 BCS 理论以及夫留里希模型得到的.

表 10-2-1　不同类型的超导体临界温度的同位素系数

超导体	同位素系数 α	参考文献
Hg	0.5 ± 0.03	[a]
Tl	0.5 ± 0.1	[a]，[b]
Cd	0.5 ± 0.1	[c]
Mo	0.33 ± 0.05	[d]
Os	0.21 ± 0.05	[e]，[f]
Ru	0.0	[f]
Zr	0.0	[f]

续表

超导体	同位素系数α	参考文献
PdH(D)	−0.25	[g]，[h]
U	−2	[i]
$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ (^{16}O-^{18}O 替代)	0.07	[j]
$La_{1.89}Sr_{0.11}CuO_4$ (^{16}O-^{18}O 替代)	0.75	[j]
K_3C_{60} (^{12}C-^{13}C 替代)	0.37 或 1.4	[k]

注: [a]: Maxwell E. Phys Rev, 1950, 78: 477; [b]: Lynton E A. Superconductivity London: Methuen 1969; [c]: Olsen J L. Cryogenics，1963，2: 356；[d]: Matthias B T，Geballe T H，Corenzwit E，Hull Jr. G W. Phys Rev，1962，128: 588；[e]: Hein R A，Gibson J W. Phys Rev，1963，131: 1105；[f]: Bucher E，Muller J，Olsen J L，Palmy C. Phys Lett，1965, 15: 303; [g]: Stritzker B, Buckel W. Z Phys, 1972, 257: 1; [h]: Yussouff M, Rao B K, Jena P. Solid State Comm，1995，94: 549；[i]: Fowler R D，Lindsay J D G，White R W，Hill H H，Matthias B T. Phys Rev Lett，1967，19: 892；[j]: Crawford M K，Kunchur M N，Farneth W E，McCarron M，Poon S J. Phys Rev B，1990，41: 282；[k]: Ashcroft N W，Cyrot M. Europhys Lett，1993，23: 605.

10.3 高温超导体的结构特性和振动谱计算

10.3.1 高温超导体的晶格结构

1. YBaCuO

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$具有两个相，δ>0.6 是四方相，晶格常量 a=b=5.44 Å，c=11.68 Å，空间群为 $P4/mmm$；δ<0.6 是正交相，a=3.818 Å，b=3.889 Å，c=11.68 Å. 四方相是半导体的. 当δ<0.55，则是超导相，超导临界温度 T_c(=93 K)随δ的增加而降低，当δ处于 0.55<δ<0.6 时，即使处于正交相，电阻率不完全降到零.

体块 YBaCuO 超导体在 950℃下成烧，在 460℃空气中退火 2 小时制备成的[20]. 普通 YBaCuO 粉体压制的超导体片当电流密度略高于每平方厘米 100 安培时，在 0.1T 磁场下电流即消失[21]. 为了克服这一困难，在 YBaCuO 超导体材料的制备方面采用了将压制的超导体片部分熔化，然后再冷却，以使晶粒间界重新结构，提高临界电流.另外运用外延方法，例如分子束外延(MBE)，脉冲激光淀积(PLD)，金属有机化学气相淀积 (MOCVD)生长超导膜，提高了临界电流密度. YBaCuO 陶瓷中当 Y 由其他土族元素替代时，材料保持 90 K 左右的超导性，然而当用镨(Pr)替代 Y 时，变成了不超导. PrBaCuO 反射微分相干衬度显微镜研究表明存在不超导的绿晶，而不是超导的黑晶.这种绿晶可以通过改变超导材料制备冷却过程去除. $YBa_2Cu_3O_7$ 超导体正交相的原胞结构示于图 10-3-1. 由图可得知，Cu1 和 O1 构成的平面平行于 Cu2，O2 和 O3 构成的平面(称 CuO_2 面)，这是皱褶的. O4 是连接 Cu1 和 Cu2 的桥接氧.而在 Y 系超导体情形，O1 是缺欠的，因而 Cu1-O1 平面沿[100]

方向具有氧空位.

$YBa_2Cu_4O_8$ 化合物的晶格常量为 a=3.871 Å，b=3.840 Å，c=27.25 Å，具有空间群 *Ammm*，点群 D_{2h}. 它的晶格结构与上述的 $YBa_2Cu_3O_7$ 的很接近，只是在 BaO 平面间插入了 Cu—O 链，因而拉长了 c 轴.

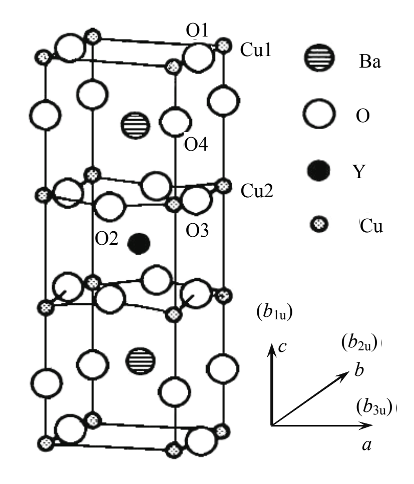


图 10-3-1　$YBa_2Cu_3O_7$(123)的晶格结构.

2. BiSrCaCuO

Bi 系高温超导体的化学式为 $BiSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n+\delta}$. 一般分为三类：$Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$ (n=1)称为 Bi-2201 相超导体(T_c=10 K)；$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (n=2)称为 Bi-2212 超导体(T_c = 85 K)；$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (n = 3)称为 Bi-2223 相超导体(T_c = 110 K). 当 n = 4 时，Bi 系超导体成为 $Bi_2Sr_2Ca_3Cu_4O_{12+\delta}$，有关 Bi 系超导可参阅文献[22].

具有代表性的 Bi-2212 超导体的晶格结构示于图 10-3-2. 其晶格常量 a=5.391 Å，b=5.398 Å，c=30.756 Å. 2212 相 Bi 超导体的制备比较容易，将 $BaCO_3$，Bi_2O_3，$SrCO_3$，CuO 氧化物混合研磨，在 880℃下成烧 9~12 小时，在室温下冷却即制备成功. 然而 Bi-2201 超导体的制备并不容易，据报道该超导体属于单斜结构，晶格常量 a=24.451 Å，b=5.425 Å，c=21.954 Å，β=105.41°[23,24]. 在制备 n=3 的 Bi 系超导体(晶格常量为 a=5.414 Å，b=5.417 Å，c=37.137 Å)时，往往不可避免地伴随出现 2212 相[25]. 为了增强超导性能，稳定 T_c=110 K 的 Bi-2223 相，在制备中加入 15%~17%的 Pb 和 5%左右的 Sb[25]. Pb 的替代使得两个相继的 Bi-O 层间的耦合比没有 Pb 时增强[26]. Bi-2223 相是在 850℃成烧 25 小时，研磨后再重复这一过程两次，然后在 860℃退火 100 小时得到的.

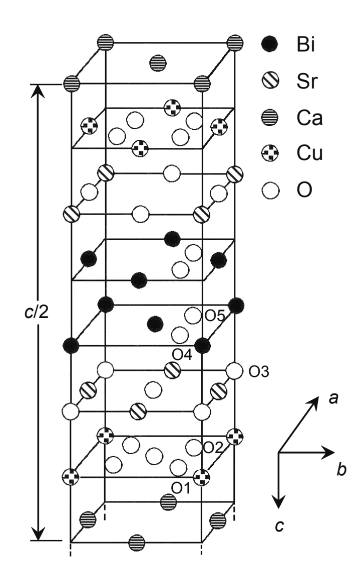


图 10-3-2　$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 超导体的原胞结构.

Bi 系高温超导体 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$，称作 Bi-2212 结构. 一层 Ca 两边有两层铜氧(CuO_2)面. 正是这些面的存在，临界温度以下超导电流无阻挡地在晶格中流动. 超导临界温度和 CuO_2 层的数目(≤3 层)呈正比关系. Sr-O 和 Bi-O 层尽管不是直接携带超导电流，然而它们起到作为输运层电荷库的作用.

Bi-Sr-Ca-Cu-O 超导体因具有不同的 Cu-O 层具有不同的超导相，因此具有不同的临界温度. 一般将 Bi 系超导体表示为 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ (n = 1，2，3). 纯的单相 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (Bi-2223，n = 3)非常困难得到 110 K 的临界温度. 采用溶剂区融法生长 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$(Bi-2212，n=2)超导晶体，其尺寸可达到(6mm×2 mm). 纯的 Bi-2212 晶体不易获得的原因是归于熔融的异元特性，由于其他杂质的参与，Bi-2212 晶体往往会与其他的铜氧化物超导体 $Bi_2Sr_2CuO_6$ (Bi-2201，n=1)交互生长. 为了生长出质量高的超导单晶，必须控制原始材料和热循环，甚至解决坩锅材料包容问题.

Bi 系超导体具有不同的层堆积次序：BiO-SrO-CuO_2-SrO-BiO(2201)，BiO-SrO-CuO_2-Ca-CuO_2-SrO-BiO(2212)，BiO-SrO-CuO_2-Ca-CuO_2-Ca-CuO_2-SrO-BiO (2223). 显然 Bi-2212 与 Bi-2201 相比，前者比后者在 CuO_2 和 SrO 面之间多插入了一个 Ca 面和一个 CuO_2 面；而 Bi-2223 与 Bi-2201 相比，多插了两组 Ca 面和 CuO_2 面.

Bi 系超导体的晶体结构分为如下三类：一是 NaCl 型结构，空间群为 I4/*mmm*(*Fmmm*)[27]，具有三斜和单斜原胞结构，原胞中的原子分别为 11(n=1)，15(n=2)，19(n=3)；二是缺陷型的 CuO_2 型结构，空间群为 *Amaa*，一半的氧位置

占在 Bi 的正方形层中心[28]，具有单斜原胞结构，原胞中的原子数则加倍，相应为 22，30 和 38. 三是氧原子移动离开 Bi 的正方形层的中心，空间群为 $A2aa$，晶格常量 a=5.409 Å，b=5.420 Å，c=30.929 Å[29]. Bi 系超导体的桥接氧是 O3(图 10-3-2)，它连接 Cu-O(1，2)和 Bi-O(4，5)平面.

3. PbSrYCaCuO

图 10-3-3 示出了 $Pb_2Sr_2Y_{1-x}Ca_xCu_3O_{8+\delta}$(简称 PSCCO)当 $x=0$，$\delta=0$ 时，即 $Pb_2Sr_2YCu_3O_{8+\delta}$超导体正交相原胞(空间群 $Cmmm$). 赝四方原胞(空间群 $P4/mmm$)由基本参量 $a'=(1/2)(a^2+b^2)^{1/2}$ 变换得到. PSCCO 超导体具有氧过量δ形成 CuO_δ链，和 YBCO-123 结构超导体 Cu(1)-O(1)链相类似. CuO_δ链层插在两个 PbO 层之间. PSCCO 结构和 Bi 铜化合物相类似，具有堆积次序(Y，Ca)-CuO_2-SrO-PbO-CuO-PbO-SrO-CuO_2-(Y，Ca). 不同的 x 值，具有不同的晶格常量，例如 x=0.25 时，a=5.371 Å，b=5.457 Å，c=15.708 Å. 图 13-3-3 中 Cu 平面是通过 Cu(2)单元表示的，而 Cu(1)和 O(1)则构成 CuO_2 面. O(3)原子属于 PbO 平面. O(2)原子桥接 PbO 和 CuO_2 平面. 有关 PSCCO 系超导体的合成制备参阅[30].

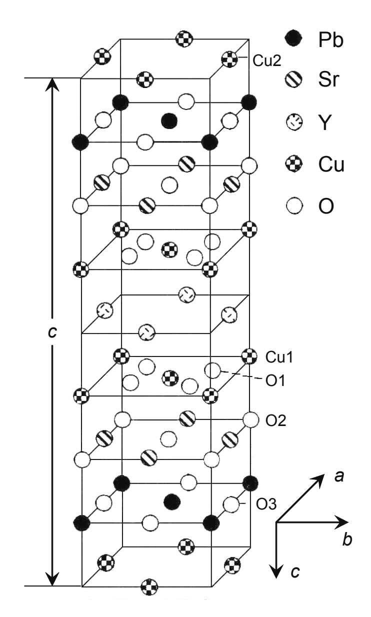


图 10-3-3　$Pb_2Sr_2YCu_3O_8$ 超导体正交原胞结构.

4. TlBaCaCuO

Tl 系高温超导体分为 1-Tl 系列和 2-Tl 系列. 图 10-3-4 给出了这两个 Tl 系高温超导体的晶格结构: 1-Tl 主要是 1201，1212 和 1223 相，也有 1224 相；2-Tl

是 2201，2212 和 2223. 1-Tl 系的结构为 $P4/mmm$[31]. 1-Tl 的层堆积次序为: TlO-BaO-CuO_2-BaO(1201)，TlO-BaO-CuO_2-Ca-CuO_2-BaO(1212)，TlO-BaO-CuO_2-Ca-CuO_2-Ca-CuO_2-BaO(1223). 2-Tl 系的层堆积次序与 Bi 系相类似，只是将 Bi 系的 Bi, Sr 代之以 Tl, Ba. 因此它们的次序分别为: TlO-BaO-CuO_2-BaO- TlO(2201)，TlO-BaO-CuO_2-Ca-CuO_2-BaO-TlO(2212)和 TlO-BaO-CuO_2-Ca-CuO_2-Ca-CuO_2-BaO-TlO(2223). 典型的 Tl-1212 的晶格参量为 a=3.856 Å，c=12.754 Å. 图中也标出了相关的临界温度. “*”表示没有测量到 T_c 值，“**”则表示也有测量到 T_c=85 K 的情形[32,33]. 和 Tl-1223 相对照，1201 相是半导体相，1212 相是超导相，其相变温度与原始制备材料有关. 由图 12-3-4 可知 Tl-1201, -1212, -1223 结构分别包含一个，两个和三个 CuO_2 层，它们为八面体配位的 Tl 层分开. 这些结构和 Tl-2 系列的 2201，2212 和 2223 相类似，均包含类似的 Cu 钙钛矿型层[33,34]. 然而后者以及其他 Bi 系和 Tl 系高温超导体材料，钙钛矿型的单元由交替的 Bi-O 和 Tl-O 双层隔开，使得原胞呈体心结构. 从这些钙钛矿型材料的强的各向异性可以预料，Cu-O 层的空间距离下降则增强超导的相变温度.

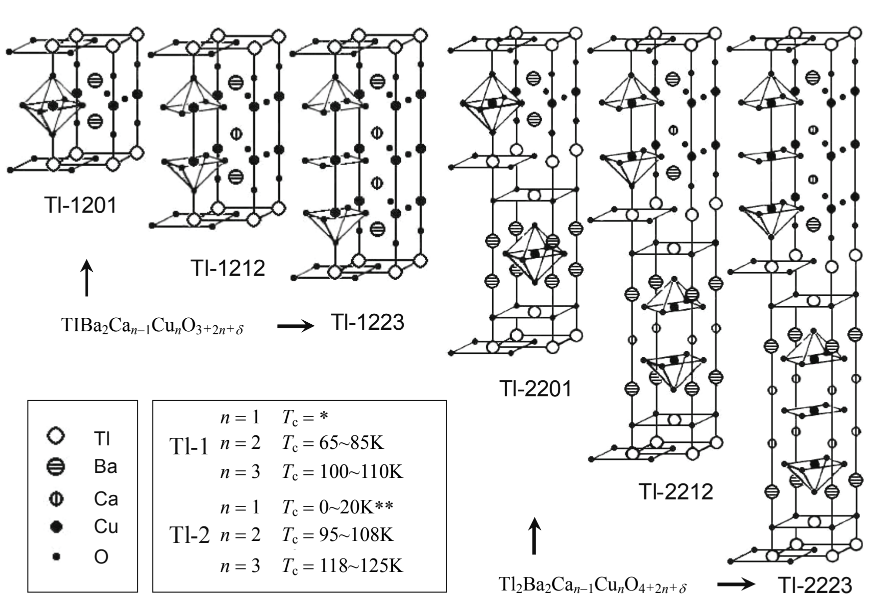


图 10-3-4　TlBaCaCuO(Tl-1，Tl-2)超导体的原胞结构和相应的临界温度[32~34].

5. HgBaCaCuO

HgBaCaCuO 超导体的化学式为 $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$，其简单表示为 Hg-12($n$−1)$n$. 四个相为: Hg-1201, $HgBa_2CuO_{4+\delta}$(n=1)；Hg-1212, $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$(n=2)；Hg-1223，$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$($n$=3)；Hg-1234，$HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$($n$=4).

Hg 系超导体的制备是运用固相反应和短时间退火技术完成的[35]. HgO，BaO，CaO 和 CuO 的金属氧化物按比例在干燥箱中混合，以阻止粉末吸附 CO_2 和湿气[36]. 混合粉末压成矩形棒后用银膜包裹，置于石英管炉中预热 3~4 分钟(715~725℃). 退火过程重复 4 次，每次进行研磨. 最后一次再用银膜包裹放入抽真空(10^{-2}Torr)的石英管炉中，750℃下退火 1~10 小时，然后在 3 分钟内快速冷却到室温. 这样的工艺过程使得原来容易在 500~550℃温区(HgO 的熔点 500℃)形成的 $CaHgO_2$ 化合物不易形成，利于制成 T_c 高的 Hg 系单相.

如图 10-3-5 所示，Hg-1223 相的原胞结构和原胞内各原子的位置和 Tl-1223 相很相似，只要将 Tl-1223 结构中 Tl 代之以 Hg，则就成了 Hg-1223 相的结构. 但是仔细观察图 10-3-5 发现，两个原胞的 O1 有差异(注意在 Hg-1223 原胞中 O1 用虚点构成的圆圈表示). 这是因为 O1 在 Tl-1223 相中完全占据由四个 Tl 原子构成的正方形的中心位置，而在 Hg-1223 相 O1 所在的位置大部分是空着的[37]. Hg 系超导体的晶格参量，结构和密度示于表 10-3-1.

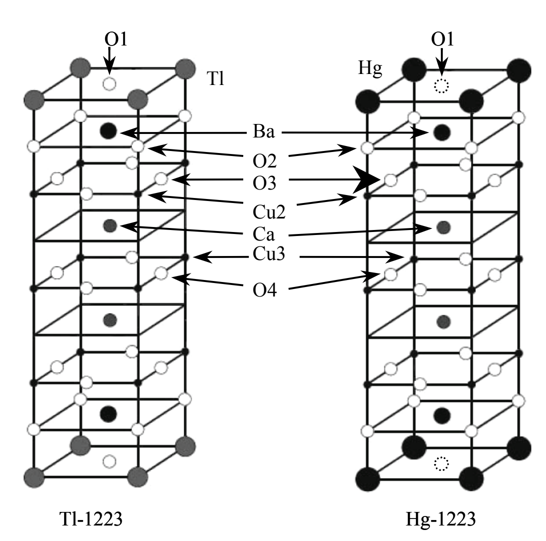


图 10-3-5　Hg-1223 和 Tl-1223 超导体原胞内原子的位置.

表 10-3-1　$HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ (n=1，2，3，4)的晶格常量，晶格结构和密度

相 类 型	a/nm	b/nm	c/nm	晶格结构	密度/(g · cm^{-3})
Hg 1201	0.387	0.387	0.952	四方	7.081
Hg 1212	0.385	0.385	1.268	四方	6.523
Hg 1223	0.385	0.385	1.585	四方	6.176
Hg 1223	0.5451	0.5432	1.5826	正交	5.254
Hg 1234	0.385	0.385	1.900	四方	5.951

10.3.2　高温超导体的振动对称性

高温超导体具有不同的晶格结构和不同的群对称，因而具有不同的不可约表示和晶格正则振动模. 表 10-3-2 给出了它们的对称性和相关振动模.

表 10-3-2　高温超导体的晶格振动对称性和不可约表示

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	不 可 约 表 示	化 学 结 构 式
$\Gamma_{四方}$ ($P4/mmm$)	$4A_{1g}+B_{1g}+5E_g+5A_{2u}+B_{2u}+6E_u$	$YBa_2Cu_3O_6$
$\Gamma_{正交}$ ($Pmmm$)	$5A_g+5B_{2g}+5B_{3g}+7B_{1u}+7B_{2u}+7B_{3u}$	$YBa_2Cu_3O_7$
$\Gamma_{正交}$ ($Amaa$)	$7A_g+7B_{2g}+7B_{3g}+7B_{1u}+7B_{2u}+7B_{3u}$	$YBa_2Cu_4O_8$
$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$	不 可 约 表 示	化 学 结 构 式
$\Gamma_{四方}$ ($I4/mmm$)	$4A_{1g}+4E_g+5A_{2u}+B_{2u}+6E_u$	$Bi_2Sr_2CuO_6$　Bi-2201
$\Gamma_{正交\,1}$ ($Fmmm$)	$4A_g+4B_{2g}+4B_{3g}+A_u+5B_{1u}+6B_{2u}+6B_{3u}$	$Bi_2Sr_2CuO_6$　Bi-2201
$\Gamma_{正交\,2}$ ($Amaa$)	$8A_g+5B_{1g}+7B_{2g}+10B_{3g}+6A_u+9B_{1u}+11B_{2u}+7B_{3u}$	$Bi_2Sr_2CuO_6$　Bi-2201
$\Gamma_{四方}$ ($I4/mmm$)	$6A_{1g}+B_{1g}+7E_g+6A_{2u}+B_{2u}+7E_u$	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ Bi-2212
$\Gamma_{正交\,1}$ ($Fmmm$)	$6A_g+B_{1g}+7B_{2g}+7B_{3g}+A_u+6B_{1u}+7B_{2u}+7B_{3u}$	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ Bi-2212
$\Gamma_{正交\,2}$ ($Amaa$)	$11A_g+7B_{1g}+10B_{2g}+14B_{3g}+8A_u+12B_{1u}+15B_{2u}+10B_{3u}$	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ Bi-2212
$\Gamma_{四方}$ ($I4/mmm$)	$7A_{1g}+B_{1g}+8E_g+8A_{2u}+2B_{2u}+10E_u$	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ Bi-2223
$\Gamma_{正交\,1}$ ($Fmmm$)	$7A_g+B_{1g}+8B_{2g}+8B_{3g}+2A_u+8B_{1u}+10B_{2u}+10B_{3u}$	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ Bi-2223
$\Gamma_{正交\,2}$ ($Amaa$)	$14A_g+9B_{1g}+13B_{2g}+18B_{3g}+10A_u+15B_{1u}+19B_{2u}+13B_{3u}$	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ Bi-2223
$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{3+2n}$	不 可 约 表 示	化 学 结 构 式
$\Gamma_{四方}$ ($I4/mmm$)	$4A_{1g}+4E_g+5A_{2u}+B_{2u}+6E_u$	$Tl_2Ba_2CuO_5$(n=1) Tl-1201
$\Gamma_{正交\,1}$ ($Fmmm$)	$4A_g+4B_{2g}+4B_{3g}+A_u+5B_{1u}+6B_{2u}+6B_{3u}$	$Tl_2Ba_2CuO_5$(n=1) Tl-1201
$\Gamma_{正交\,2}$ ($Amaa$)	$8A_g+5B_{1g}+7B_{2g}+10B_{3g}+6A_u+9B_{1u}+11B_{2u}+7B_{3u}$	$Tl_2Ba_2CuO_5$(n=1) Tl-1201
$\Gamma_{四方}$ ($I4/mmm$)	$8A_g+5B_{1g}+7B_{2g}+10B_{3g}+6A_u+9B_{1u}+11B_{2u}+7B_{3u}$	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_7$　Tl-1212
$\Gamma_{正交\,2}$ ($Amaa$)	$8A_g+5B_{1g}+7B_{2g}+10B_{3g}+6A_u+9B_{1u}+11B_{2u}+7B_{3u}$	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_7$ Tl-1212
$\Gamma_{正交\,2}$ ($Amaa$)	$8A_g+5B_{1g}+7B_{2g}+10B_{3g}+6A_u+9B_{1u}+11B_{2u}+7B_{3u}$	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_7$ Tl-1212
$\Gamma_{四方}$ ($I4/mmm$)	$8A_g+5B_{1g}+7B_{2g}+10B_{3g}+6A_u+9B_{1u}+11B_{2u}+7B_{3u}$	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_9$ Tl-1223
$\Gamma_{正交\,2}$ ($Amaa$)	$8A_g+5B_{1g}+7B_{2g}+10B_{3g}+6A_u+9B_{1u}+11B_{2u}+7B_{3u}$	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_9$ Tl-1223
$\Gamma_{正交\,2}$ ($Amaa$)	$8A_g+5B_{1g}+7B_{2g}+10B_{3g}+6A_u+9B_{1u}+11B_{2u}+7B_{3u}$	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_9$ Tl-1223
$Pb_2Sr_2Y_{1-x}Ca_xCu_3O_8$	不 可 约 表 示	化 学 结 构 式
Γ_{psycco} ($Cmmm$)	$6A_g+B_{1g}+7B_{2g}+7B_{3g}+A_u+7B_{1u}+8B_{2u}+8B_{3u}$	$Pb_2Sr_2Y_1Cu_3O_8$ (x=0)
$\Gamma_{正交}$ ($Fmmm$)	$6A_g+B_{1g}+7B_{2g}+7B_{3g}+A_u+6B_{1u}+7B_{2u}+7B_{3u}$	$Pb_2Sr_2Y_1Cu_3O_8$ (x=0)

10.3.3　高温超导体的晶格振动和拉曼谱计算

用于高温超导体的晶格动力学计算常用的是威尔逊 GF 矩阵法[38]，其中 G 和 F 是用内坐标(键长和键角)表示的动力学矩阵的倒数和力常数矩阵. 频率和原子运动分别是矩阵对角化得到的本征值和本征矢量. 该矩阵可以用来计算正则振动模[39].

另一个方法是解对称的傅里叶动力学矩阵 $D(\boldsymbol{q})=G^{1/2}B^{+}(\boldsymbol{q})FB(\boldsymbol{q})G^{1/2}$ 法，其中 B 是对称的内坐标和对称的笛卡尔坐标间的变换矩阵，$B^{\dagger}$是转置共轭矩阵[40]. 这里 G 用原子质量的倒数表示，并在直角坐标系中进行了对角化. 与前一种方法比较，GF 不是对称的，而 D 是厄米的，可以用直角坐标表示，从而减少了计算工作量. 拉曼频率(以及红外频率)在 q=0 下得到. 当改变 q 进行计算得到声子的态密度，而范霍夫奇点反映了拉曼谱(以及红外谱).

假如只考虑短程相互作用，即考虑力常数，则是不适合于处理高温超导体的结构振动，因为 CuO_2 面内，显示了强烈的共价性，而在 CuO_2 面外则显示离子性，计算中必须计及长程相互作用. 因而必须考虑原子间的长程库仑相互作用和短程推斥势 $V(r)=b\exp(-r/p)$. 在刚离子模型的框架内，可以写成关系式: $D(q)=R(q)+C(q)$. 其中 R 和 C 相应于和短程耦合、库仑力有关的动态矩阵. 壳层模型的框架内，壳层电子被弹性地束缚在离子实周围，壳层模型在没有拟合影响下给出模的混杂. 而动态矩阵模型需要引入经验参量，例如在位的离子实-壳层的力常数. GF 方法计算高温超导体容易拟合实验结果[41]. 运用短程推斥势和库仑势的壳层模型对 $La_{2-x}M_xCuO_4$ 和 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$，$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ (n=1，2，3)高温超导体的结构动力学进行了计算[42~44]. 第一原理从头算的冻结声子方法在没有作经验假设情况下计算了 $La_{2-x}M_xCuO_4$ 和 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的晶格振动[45,46].

10.4　YBaCuO 超导体的拉曼光谱和相关特性

10.4.1　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的拉曼散射

如表 10-4-1 所示，$YBa_2Cu_3O_7$ 高温超导体具有 15 个拉曼活性模: $5A_g+5B_{2g}+5B_{3g}$. 图 10-3-1 所示的原子 O1，O2，O3，O4，Ba 和 Cu(2)对正则振动产生贡献. 实验上拉曼光谱测量到这些振动的频率为: 116 cm^{-1}，150 cm^{-1}，336 cm^{-1}，434 cm^{-1} 和 500 cm^{-1}. 116 cm^{-1} 拉曼线指认为 Ba 原子轴向振动对称性为 A_g，而 150 cm^{-1} 拉曼模为另外的 CuO_2 面上重的 Cu(2)原子的轴向振动，具有 A_g 对称性[47]. 这一归属也为 ^{65}Cu 的同位素效应证实[48]. 336 cm^{-1} 谱线和 O 运动有关，被指认为不对称的 O2，O3 面轴向的不同向振动，具有 B_{1g} 对称性[49]. 该模很可能原是拉曼禁止的，由于氧空位使得拉曼选择定则产生弛豫成为拉曼活性模，这一结论为模的不寻常

的极化和散射强度随氧空位的浓度而增加得到证实[50]. 434 cm^{-1} 为 O2, O3 面轴向的同向振动，具有对称性 A_g[51]. 500 cm^{-1}(A_g)为 BaO 面桥接 O1-Cu1 面和 O2-O3 面的 O4 的轴向振动. 有时发现这一振动模频出现在 483 cm^{-1}, 这是归于超导材料中不同的氧浓度[50]. 更进一步对(a, c), (b, c) 晶体边沿的拉曼光谱测量研究，得到了 B_{2g}, B_{3g} 沿 a, b 的横向振动，以及 Y-124 结构的振动模[52, 53]. 表 10-4-1 给出了 Y-123 和 Y-124 体系的正则振动模频率、所属不可约表示和原子的相关振动.

表 10-4-1　Y123，Y124 超导体特征拉曼线，对称性和相关原子振动

模频/cm^{-1} Y123	模频/cm^{-1} Y124	不可约表示	相关原子振动
168		A_g	Ba 原子轴向振动
120~140	108	A_g	Ba 原子轴向振动
154~160	153	A_g	CuO_2 面 Cu2 的轴向振动
	228	B_{2g}	CuO 链 O1 原子的轴向振动
	250	A_g	CuO 链 Cu1 原子的轴向振动
	314	B_{3g}	Cu1 原子的轴向振动
335~340	341	B_{1g}	O2-O3 面轴向的不同向振动
435	438	A_g	O2-O3 面轴向的同向振动
500	500	A_g	O4 桥接轴向振动
	605	A_g	O1 轴向振动
70		B_{2g}	Ba 横向振动
83		B_{3g}	Ba 横向振动
140		B_{3g}	Cu2 横向振动
142		B_{2g}	Cu2 横向振动
210		B_{2g}	O4 桥接横向振动
303		B_{3g}	O4 桥接横向振动
526		B_{3g}	O2-O3 面横向的不同向振动
579		B_{2g}	O2-O3 面横向的不同向振动

10.4.2　声子频率和氧浓度、压力关系

氧浓度对 Y 系高温超导体拉曼光谱的影响进行了广泛的研究[50,54~60,62~66]. 氧含量和 500 cm^{-1} A_g 模(BaO 面桥接 O1-Cu1 面和 O2-O3 面的 O4 的轴向振动)的频率之间具有如下的经验线性关系:

$$\omega(x) = \omega_0 + \omega' x \tag{10.4.1}$$

其中$\omega_0 = 312\pm60\ \mathrm{cm}^{-1}$，$\omega' = 27\pm9\ \mathrm{cm}^{-1}$. 若将 500 cm^{-1} 声子频率和氧含量的关系作成曲线，则它们之间呈线性关系(图 10-4-1). 图 10-4-1 中所标的符号分别来自不同研究组得到的拉曼测量数据: ○[67]，⬣[56]，△[68]，□[62]，▲[58]，■[64]以及▽[66].

上述 500 cm^{-1} 声子的硬化效应(频率随氧浓度的上升而增加)可能归于原胞收缩引起的应力作用的结果. 这一线性关系可利用拉曼探针测量超导样品的氧含量，尤其适合于表面和体内氧浓度不一样又不适合于进行化学分析的样品中氧浓度的测量，拉曼声子频率的压力关系研究发现 Y 系超导体的声子频率的压力系数和振动模的类型有关，表 10-4-2 给出了它们的相关压力系数[69].

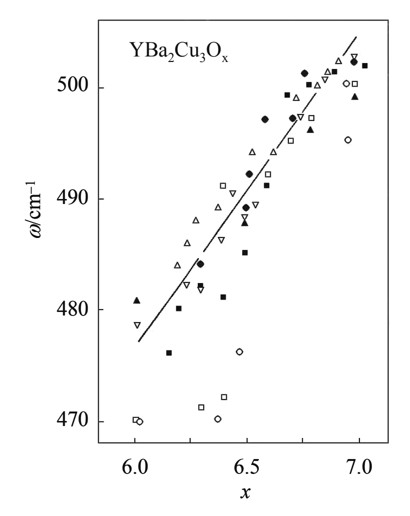


图 10-4-1　$YBa_2Cu_3O_x$ 超导体 500 cm^{-1} 模频与氧浓度 x 的关系[61].

表 10-4-2　Y-123 超导体声子频率的压力关系

声子频率/cm^{-1}	145	338	440	504
压力系数 $d\omega/dP/(\mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{GPa})$	1.3 ± 0.2	3.2 ± 0.2	4.4 ± 0.3	5.5 ± 0.2

10.4.3　掺杂电荷再分布和相干峰的载流子密度效应

相当多的高温超导体是层状铜氧化物. 它们由 CuO_2 面构成，为其他元素或者氧化物分开. 由于这样的层状结构，高温超导体材料显示大的各向异性，在不同方向具有不同的超导参量. 而且电荷输运主要局限在 CuO_2 面上. Ca，Co 掺杂 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-y}Co_yO_{7-\delta}$高温超导体在载流子浓度变化的情况下经历金属-绝缘体相变[70]. 当系统趋近金属-绝缘体相界时，CuO_2 面声子的强度下降. 发现在 CuO_2 传导面上，CuO_2 面声子的强度和空穴浓度的倒数成比例. $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-y}Co_yO_{7-\delta}$ 高温超导体的 CuO_2 面声子的强度和 T_c 间建立强烈的关联. 这种关联和 CuO_2 面声

子的强度能够用来研究金属-绝缘体相变和 CuO_2 面载流子动力学. 当电子到达晶界速度变慢，改变了运动方向，失去了动量，同时将失去的能量以热的形式释放出来. 结果以低的电子流穿过晶界. 理论上认为这一现象是由晶界中的电压位垒引起的. 布鲁克海文实验室的研究者提出“晶界是限制材料中电流的决定性因素”. 他们对 YBCO 和掺 Ca-YBCO 超导体的晶界进行了比较性的研究，发现在晶界中失配最严重的区域，电子遇到的电阻最大，相应的电压位垒最宽和最高. 而掺 Ca-YBCO 中这一的区域电压位垒的宽度和高度受到收缩，穿过 Ca-YBCO 晶界的电流增加 35%.

YBCO，Bi2212，Bi2201 超导体的载流子密度 p 可以由一个经验公式确定[71]

$$T_c / T_{c,max} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2 \tag{10.4.2}$$

其中 $T_{c,max}$ 是 $YBa_2Cu_3O_y$ 在不同 y 下的最高 T_c 值，例如当 $y = 6.46$，6.54，6.63，6.68，6.83 和 6.91 时相应的 p 值等于 0.062，0.081，0.099，0.11，0.14 和 0.16[72].

图 10-4-2(a)给出了 YBCO 超导体在超导态(5 K)和正常态($y \leqslant 6.63$ 时 60 K，$y \geqslant 6.68$ 时 100 K)下 B_{1g} 和 B_{2g} 的拉曼谱. 在 B_{2g} 谱中观察到 $y = 6.46$ 和 6.54 时出现能隙结构. 120 cm^{-1} 的峰，5 K 低于 60 K 下的强度，而 250 cm^{-1} 峰，5 K 高于 60 K 下强度，这种强度上的增加是由于形成超导相干峰的结果. 在 B_{1g} 谱能隙结构出现在 $y = 6.83$ 和 6.91. 360 cm^{-1} 峰强在 5 K 时低于 100 K 的数值，600 cm^{-1} 峰的强度则相反. 由于形成了相干峰，5 K 时高于 100 K 时的强度，T_c 以上没有观察到相干峰.为弄清超导相变诱发的电子散射的变化，图 10-4-2(b)示出了超导态和正常态之间的微分拉曼谱. 在 B_{1g} 谱中声子结构不是完全从强的 334 cm^{-1}，506 cm^{-1}，582 cm^{-1} 峰(y=6.91)减去而得到的. 当载流子浓度增加时，相干峰出现在 B_{2g} 谱(y = 6.46)的 228 cm^{-1} 处，其强度继续增加至 y=6.54. 然而在 B_{1g} 谱同样的载流子浓度下没有观察到相干峰. y 增加到 6.63 时相干峰的强度下降，与此同时 B_{1g} 谱中出现 914 cm^{-1} 峰，该峰从 y=6.83 增加到 y=6.91，但是在 B_{2g} 谱中没有观察到相干峰. 相干峰的对称性在 y=6.63 从 B_{2g} 变到 B_{1g}(根据式(10.4.2)计算超导体的载流子密度 p=0.99). 应该指出在 B_{2g} 模和 B_{1g} 模的交叉区域，y=6.63，6.68 的 60K 相是小的. 相干峰之间的对称性交叉现象常常在高温超导体中观察到. 例如 $La_{1-x}Sr_xCuO$(LSCO)超导体，B_{2g} 谱中的相干峰出现在欠掺杂和最佳掺杂区 $0.08 \leqslant x \leqslant 0.15$，而 B_{1g} 谱中相干峰出现在最佳掺杂和过掺杂区 $0.15 \leqslant x \leqslant 0.22$. 当 x=0.115 时 B_{2g} 谱中的相干峰高度比 x<0.115 和 x>0.115 的相干峰均低[72]这一现象被称为“1/8 问题”，也就是说在超导体的载流子密度 p=1/8 附近，由于形成了准静态自旋-电荷条纹结构，超导 T_c 降低[73~75]. 当载流子的浓度增加，B_{2g} 相干峰的能量逐渐增加. 当 x 从 0.15 增加至 0.22，B_{1g} 相干峰的能量单调地减小.

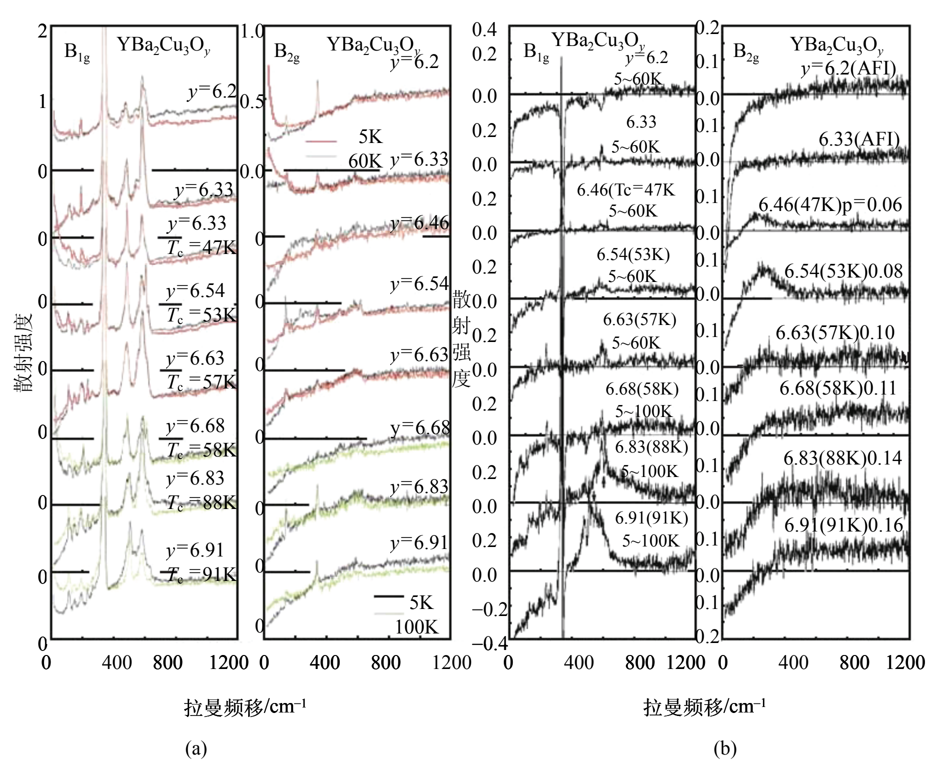


图 10-4-2　$YBa_2Cu_3O_x$ 超导体在 5 K，60 K(y≤6.63)和 100 K(y≥6.68)温度下(a)B_{1g}，B_{2g} 的拉曼谱，(b) B_{1g}，B_{2g} 的微分拉曼谱[72].

10.5　高温超导体的结构相变和无公度特性

铜氧化物高温超导体的机制一直是人们关注的焦点. 机制的复杂性正如 BCS 理论的建立者和诺贝尔奖获得者之一施瑞弗指出[76]，高温超导体的正常相极其复杂，它涉及以下几个相变: 顺磁–反铁磁相变，金属-绝缘体相变，正交-四方结构相变. 这三个相变以相当复杂的非线性的形式耦合在一起，使得解释高温超导体相当困难. 在低的空穴掺杂浓度下这些氧化物是反铁磁绝缘体，空穴掺杂浓度高时则成了典型的金属，而超导体处于中间状态，最高的超导相变温度 T_c 出现在最佳掺杂情形.

在铜氧化物超导体中铜原子处在铜氧构成的正方型的角上，氧原子位于正方 x-y 平面的四个边上(见本章第 10.3 节图 10-3-1). 这些正方型的铜氧层提供了超导性. 铜氧层之间是弱耦合，这样的超导性属于三维型的. 关于铜氧化物高温超导体中载流子的研究[77]给出了 c 轴超电流流动，载流子局限在 CuO_2 面内，超电流通过平面间的约瑟夫森耦合朝 c 轴流动. 碘插入铋系超导体 IBi-2212 的电阻率研究

发现金属 CuO_2 面层电阻率不受插入影响，而平面外的传导发生了急剧的变化，从半导体型变成了金属型，超导温度从 Bi-2212 的数值降低了 10 K[78]. WHA 理论[79]假定碘插入 Bi 系后，CuO_2 面次近邻的耦合消失，最近邻耦合与插入前 Bi 系的相同，因为这些平面均在同一块内，理论解释了碘插入铋系后 T_c 显示 10 K 的下降. 然而其电阻率并没有显示出碘插入后次近邻耦合消失应该出现的 $1/T$ 关系的增加. IBi-2212 和 IBi-2223 多晶的温差电势(TEP)不相同[80]，说明它们的电子结构不一样. 实际上碘插入两个 Bi-O 面改变了 Bi-O 配体的配位，从八面体变成金字塔锥体，Bi 6d 平面内态和平面外态发生移动，对于 Bi 位置而言，沿 c 轴产生更金属化的氛围，说明 IBi-2212 和 IBi-2223 的电子结构本质上是不相同的. HgI_2 插入 Bi-2212 的磁化测量结果为约瑟夫森耦合超导模型所解释[81]. $HgBr_2$ 插入 Bi-2212 的各向异性电阻率$\rho_{ab}(T)$，$\rho_c(T)$和温差电势 $S_{ab}(T)$，$S_c(T)$的测量发现[82]，在正常态($T>T_c$)，c 轴电阻率ρ_c从 Bi-2212 超导体的半导体型变成 $HgBr_2$Bi-2212 的金属型，而 a-b 面的电阻率ρ_{ab}则保持不变；和 IBi-2212 测量的温差电势不同，具有 Bi-2212 的半导体型的 a-b 面的温差电势 $S_{ab}(T)$对 $HgBr_2$Bi-2212 的插入显示弱的温度关系，而沿 c 轴的温差电势 $S_c(T)$则和温度没有什么关系. 这些结果说明从 $HgBr_2$ 到 CuO_2 面的电荷转移，在 Cu 氧化层中铟掺杂感应的空穴对高温超导起着重要的作用.

10.5.1　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$超导体的结构相变

钇钡铜氧超导体在 700℃附近经历有序-无序相变,从正交结构变为四方结构，这一相变是氧扩散控制的等热切变[83]. 图 10-5-1 是 YBCVO 超导体温度有关的拉曼光谱[84~86]. 在 234 K 以下出现了 646 cm^{-1} 模. 对照表 10-3-1，该峰属于拉曼不活性的 B_{1u} 模. 拉曼选择定则由于超导材料中存在微孪晶而弛豫,具有奇对称的纵向光学声子 B_{1u} 模在 234 K 以下变成拉曼活性的 A_1(TO)模，相应的结构对称性从 D_{2h} 降低至 C_{2v}，引起了与氧八面体旋转有关的近乎连续的相变. 由于氧八面体的旋转，使系统失去了水平镜面σ_z的对称性. 对称性的降低是由于铜离子配位数的变化: 一部分铜离子变成了对称的八面体络合物，另一部分则寻求更低的对称性[87]. 值得指出杂质相 $BaCuO_2$ 存在 640 cm^{-1} 拉曼峰，有人认为 646 cm^{-1} 峰是来自杂质相的贡献，但是两者的温度特性否定了这一观点[88]. 电子显微镜观察到低温下存在 $Pmm2$ 相[89]. 比热在 230 K 出现反常[90]. 穆斯堡尔谱发现 220K 附近德拜-瓦勒因子软化[91]. 弹性能量耗散和弹性能量在 240 K 出现反常[92]. 超声测量发现 220 K 反常，反映了相变的有序-无序特性[93]，晶格参量在这一温度下的跳变引起的内耗峰和氧八面体的旋转或畸变有关[94]. EXAFS 的研究也发现 250 K 左右的反常行为[95]. $GdBa_2Cu_3O_{7-y}$超导体拉曼光谱的温度效应的测量研究,发现 643 cm^{-1} 峰升温时消失，降温时又重新出现，表现了弥散型铁电相变行为[96].

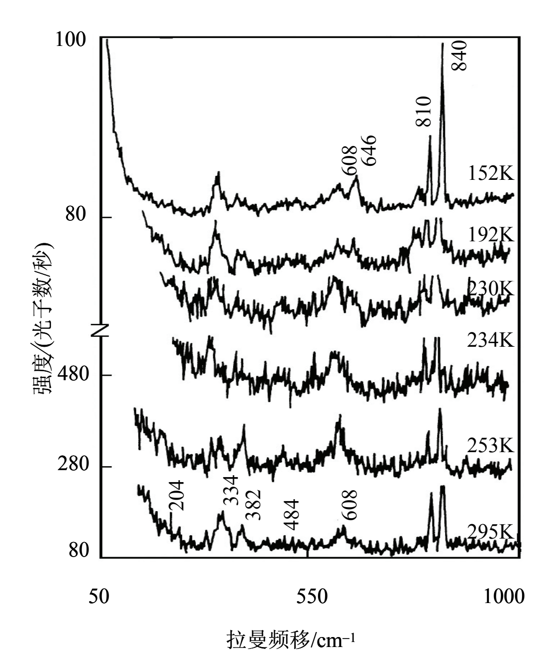


图 10-5-1　$YBa_2Cu_{3-x}V_xO_{7-\delta}$($x$ =0.6)不同温度下的拉曼光谱.
810 和 840 cm^{-1} 是 V 掺杂引起的局域模[85].

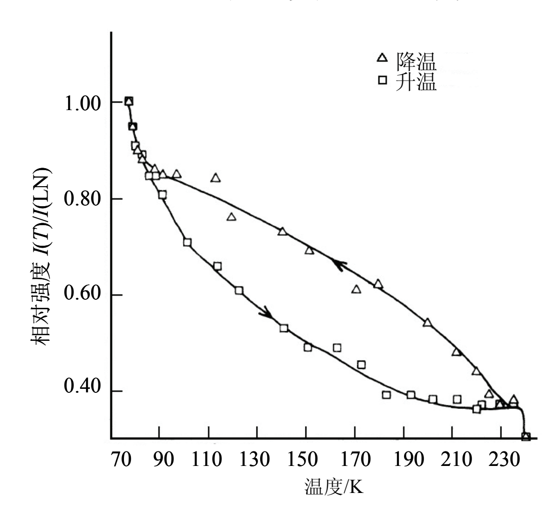


图 10-5-2　646 cm^{-1} 拉曼模升温(□)和降温(△)下相对于液氮的相对强度的温度关系，
热滞被钉扎在 T_0=234 K 和 T_c= 89 K 之间[85].

为研究 646 cm^{-1} 拉曼峰有关的相变特性,测量了该峰的热循环效应. 图 10-5-2 示出了该 Y 系超导体存在热滞行为. 升温和降温下，峰的强度相差 20%，热滞的高低温区钉扎在超导相变温度 T_{sc}(=89 K)和超导结构相变的温度 T_0(=234 K). 这与 MbaCuO(M=Y，Ho，Eu)超导体测量到的体弹性模量以及弹性常量相吻合[97]. 这

归于氧子晶格的临界占有率正好出现在结构相变温度. 极化子模型讨论了温度 T_{sc} 和 T_0 之间的关系，认为与沿氧子晶格的氧有序有关，有序改变了费米面的空穴浓度[85,98].

10.5.2　Bi 系和 Hg 系超导体的结构相变

类似的结构反常行为有关的结构相变在 Bi-2212 和 Bi-2223 相超导体中发现，210 K 附近声衰减和声速出现突然的变化，比热出现反常峰，晶格常量 a 和 c 突然增加[99]. 5 GPa 高压下合成的 HgBaCaCuO 超导体在 250 K 出现温差电势的快速降低[100]. HgBaCaCuO 超导体在 250 K 还出现电阻率反常[101]. 插入 IBi-2212 和 $(HgBr_2)_{0.5}$Bi-2212 插入 Bi 系超导体，a-b 面的温差电势在 250 K 显示反常，相应于电阻率反常，表明存在 250 K 相变，归因于 $HgBr_2$ 向 CuO_2 面的电荷转移[82].

10.5.3　BiSrCaCuO 超导体的无公度结构

电子显微镜和 X 射线观察测量发现 Bi 系超导体的无公度超晶格[27,102]. 超晶格的调制方向沿 b 轴，是沿 a 轴的 4.76 倍，波矢为 Q= (0，1/4.76，1). 这些无公度超晶格主要是由 Bi_2O_2 双层结构形成的，其无公度调制具有大的反常位移畸变 0.4 Å，其反射斑点对温度不敏感.

10.6　高温超导体的能隙，声子自能和声子反常效应

铜氧化物超导体的掺杂-温度相图上出现互相关联的磁性有序相，金属相和超导相. 没有掺杂的铜氧化物超导材料是反铁磁有序的莫特-胡巴特绝缘体，例如 $YBa_2Cu_3O_6$ 是大能隙绝缘体. 在低掺杂时观察到磁性起伏. 在正常态电子响应和载流子浓度有关.

高温超导体的能隙在实验上具有多种技术进行测量，比热，温差电势，核磁共振(NMR)，红外电导率，中子散射，输运性质，自旋极化率，隧道光谱，拉曼光谱，角分辨光发射谱等. 它们在大于 T_c 的特征温度 T*还测量到欠掺杂的超导体电子激发谱中出现类能隙结构. 隧道光谱，拉曼光谱和角分辨光发射谱能够直接给出高温超导体费米能级的态密度存在能隙. 角分辨光发射谱能够研究费米面附近的能量色散和费米面拓扑特性. 在正常态可探测该铜氧化物超导材料是否存在能隙；在超导态可以探测能隙的波矢依赖关系[103]. 角分辨光发射谱直接证实 T_c 以上费米能级的态密度存在赝能隙，该能隙只存在于欠掺杂的样品中，在特征温度 T*以上消失[104,105]. 隧道光谱发现不管欠掺杂还是过掺杂的 Bi-2212 样品均具有赝能隙，准粒子能隙随氧浓度的增加而减小，T_c 以上的赝能隙可由超导能隙予以标度[106].

超高分辨角关联光发射光谱仪测量了 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi-2212)费米表面的能隙的动量依赖关系，发现 M 点附近(沿 Cu-O 链Γ-M)能隙大，沿Γ-X 和Γ-Y(π，π)方向能隙小，但是不等于零.在(π，π)方向两边的线节点的存在和 d 波能隙不吻合，而和各向异性的 s 波能隙相一致.角关联积分和角分辨模在 B2212 超导体观察到能隙，对于 85~90 K 的超导体，典型的能隙为 20~25 meV [107,108].

高温超导体能隙的打开导致费米面附近电子态的再分布，从而产生声子频率，声子线宽以及某些声子穿过超导相变温度时的强度的变化. 通过这些声子特性的研究可以探测超导性引起的声子自能效应. 声子自能在 T_c 以上和以下对电子态的依赖关系能够估计超导能隙，例如获得 Y123[59]，Y124[109]，Bi-2212[110,111]，$HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$[112]等的超导能隙. 也能探测超导序参量的大小和对称性. 下面我们将对 Y 系，Bi 系，Hg 系超导体的声子自能效应和声子反常特性进行讨论.

10.6.1　YBaCuO 能隙，声子自能和声子反常特性

能隙参量 $r=2\Delta/k_BT_c$(2Δ是能隙)是衡量超导耦合的强弱性质的一个重要参量. 按照 BCS 理论，$r\leqslant3.5$ 属于弱耦合，$r>3.5$ 达到 4.8 时属于强耦合. YBCO 超导体的 r 值的测量具有不同的结果. 红外反射谱测量给出的 r 值接近 3.5[113~115]，隧道谱测量得到的 r 值接近 4.8[116,117]. 理论上根据某些拉曼活性模和红外活性模的软化行为，认为重正化的声子的能量大于超导能隙 $\hbar\omega>2\Delta$，将 Y 系超导体归入强耦合类型[57,64,118,119]. 超导能隙的各向异性会影响声子的阻尼行为.

图 10-6-1 给出了 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$超导单晶在 T_c 以下 15 K 温度时的极化拉曼光谱，左图是$(y'y')$偏振组态下 A_{1g} 模的声子谱，右图是$(y'x')$偏振组态下 B_{1g} 模的声子谱. 从谱形上看显然这两种对称性下能隙结构具有大的差别. 让我们考察超导能隙对电子连续谱的 A_{1g}，B_{1g} 声子产生什么影响. 这两种对称性下电子连续谱在低能谱损失了散射强度，电子散射在能隙 2Δ以下由于能隙的打开而受到抑制. 然而这种抑制是不完全的，图 10-6-1 声子谱说明尚有一些残余的低能电子散射保留了下来. 宽峰形的连续谱是超导准粒子在能隙 2Δ以上直接激发的结果. 图上可以得到 B_{1g} 谱的对破缺峰与 A_{1g} 谱的相比，出现在 35%的较大能量处，也就是说，A_{1g} 的连续谱峰位于 340 cm^{-1} 附近，B_{1g} 的连续谱峰位于 530 cm^{-1} 附近. B_{1g} 谱中连续谱抑制出现的频率比 A_{1g} 谱出现的频率高. (yy)偏振组态下的谱实际上是$(y'y')$偏振组态下 A_{1g} 和$(y'x')$偏振组态下 B_{1g} 的相加. (yx)偏振组态不存在电子连续谱. A_{1g} 和 B_{1g} 低频谱的差异反映了能隙的各向异性. 尽管因 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$超导单晶的能隙不确定而不能定量的估计其各向异性，然而 B_{1g} 对称有关的对破缺能量大致比 A_{1g} 对称有关的对破缺能量高 35%.

超导能隙的光散射是通过有效质量张量倒数μ_k^{-1} 有关的矩阵元γ_k 的起伏实现的. 由于 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$结构偏离 D_{4h} 对称性较小，可以将该矩阵元分解成四方空间

群的不可约张量元. 这些张量元与实验数据具有以下的关联：

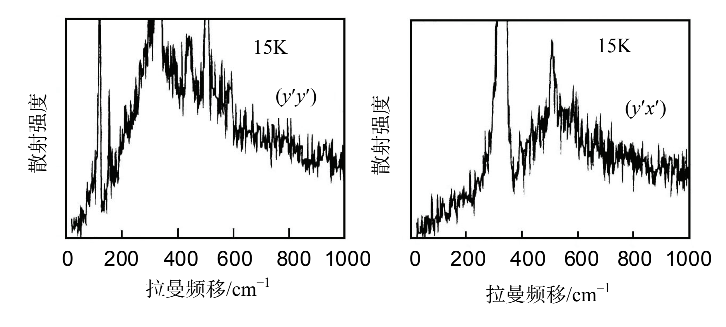


图 10-6-1　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$超导单晶在 15 K 下的极化拉曼谱: 左图$(y'y')$偏振 A_{1g}声子谱，右图$(y'x')$偏振 B_{1g}声子谱. 分辨率 4 cm^{-1} [119].

$$|\gamma^{A_{1g}}|^2=\frac{1}{3}|\mathrm{Tr}\gamma|^2 \tag{10.6.1}$$

$$|\gamma^{B_{1g}}|^2=|\gamma^{xx}-\gamma^{yy}|^2 \tag{10.6.2}$$

方程(10.6.1)和(10.6.2)说明 A_{1g} 拉曼模对能隙的贡献代表一个平均值，B_{1g} 拉曼谱则来自那些费米面的区域，那里有效质量的倒数在 x 和 y 方向的差异最大，这就能够解释，由于$|(\mu^{-1})^{xx}-(\mu^{-1})^{yy}|^2$大，$B_{1g}$ 能隙要比平均的 A_{1g} 能隙大 35%左右. 由于与 Cu-O 链相关的费米面显示了 x 和 y 方向大的有效质量差，B_{1g} 拉曼谱的大的能隙是和 Cu-O 链有关的.

B_{1g} 对破缺峰的高能反映了在超导相的声子重正化效应. 图 10-6-2 分别示出 A_{1g} 声子(116 cm^{-1})和 B_{1g} 声子(340 cm^{-1})谱的温度关系，实线是它们拟合如下的方诺线型的结果

$$S(\omega)\propto\frac{2\Gamma\omega[1-\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_{\mathrm{B}}T}]^{-1}(\Omega_a^2-\omega^2)^2}{(\omega_0^2-\omega^2)^2+4\Gamma^2\omega^2} \tag{10.6.3}$$

其中Ω_a是反共振频率，Γ是耦合声子线宽，ω_0是重正化声子频率. 除了 116 cm^{-1} 和 340 cm^{-1} 声子出现方诺不对称线型外，后者还表现在 T_c 以下的软化效应，这归于声子的自能效应，声子频率受到超导准粒子的屏蔽[57~59]. 另外从图 10-6-2(b)可以看到 340 cm^{-1} 声子在 T_c 以下 85~75 K 线宽突然增加，然后又稍有减小. 这种明显的声子重整化效应归于样品具有窄的相变温区. B_{1g} 对称性 340 cm^{-1} 声子线宽在 T_c 以下的温度行为是由于存在一个声子诱发的对破缺弛豫通道，这对于满足$\hbar\omega>2\Delta(T)$的声子是容许的. 这种温度依赖关系意味着 B_{1g} 对破缺能量分布的“质

心”作为温度函数穿过了 B_{1g} 声子频率[120]，可能这是因为这类 Y 系超导体没有清晰的能隙的缘故.

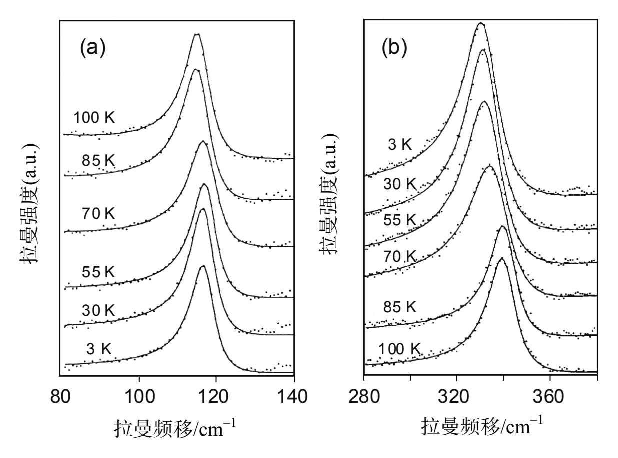


图 10-6-2　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$超导单晶 116 cm^{-1} A_{1g} 声子(a) 和 340 $cm^{-1}$$B_{1g}$ 声子(b)的温度效应，实线是实验数据拟合方诺线型公式(10.6.3)的结果[119].

10.6.2　BiSrCaCuO 超导体的极化拉曼光谱

Bi 系高温超导体声子的指认不像 Y 系那么一致，原因是具有四方原胞对称性的复杂局域原子畸变和上节介绍的无公度超结构调制[27]. 图 10-6-3 给出了 Bi 系超导单晶 Bi-2201 和 Bi-2212 的极化拉曼光谱，可以看到声子强度在 a-b 面的各向异性. 与(xx)，(yy)偏振有关的 13 个 A_g 声子模，观察到 12 个，(xy)偏振的 B_{1g} 声子模对这两相分别只有一个和两个能够在背景中分辨出来.

在无畸变的体心四方结构 $I4/mmm$ 空间群基础上的群论分析在实验散射几何组态下对 Bi-2201 和 Bi-2212 这两相分别具有 $4A_{1g}+0B_{1g}$，和 $6A_{1g}+B_{1g}$ 振动模(查阅表 10-3-2). 原来在单个 CuO_2 层材料中的 A_{1g} 声子模，现在是 BiO 和 SrO 双层上原子的四个位置的对称 c 轴振动. 在双 CuO_2 层相，双层面的 Cu 和 O 原子是拉曼活性的，增加两个 A_{1g} 模到其他和 Bi-2201 相等同的 A_{1g} 模中，而额外的 O 原子产生非同相振动的 B_{1g} 模.

Bi-2212 单晶室温极化拉曼谱示于图 10-6-4，其中 x，y，z 轴沿结晶轴的 a，b，c 方向. 测量是在背散射几何组态下完成的. 不同偏振状态下正则模为：A_g 模 56 cm^{-1}，115 cm^{-1}，188 cm^{-1}，290 cm^{-1}，360 cm^{-1}，463 cm^{-1}，620 cm^{-1}，其中 188 cm^{-1} 和 360 cm^{-1} 相当弱；B_{1g} 模 103 cm^{-1}，260 cm^{-1}，均相当弱. 比较 $z(xx)\bar{z}$ 和 $z(yy)\bar{z}$ 散射组态下的拉曼光谱，说明该超导材料在 xy 面是各向异性的. 对于 $z(xx)\bar{z}$ 组态，入射激光采用 488 nm 和 514.5 nm 激发得到的拉曼谱线几乎类似，但是对于 $z(yy)\bar{z}$ 散射组态，则显著不同. 这是因为(yy)分量相应于入射和散射光均沿超结

构方向偏振的结果. 当以 488 nm 激光照射样品，在 $z(yy)\bar{z}$ 散射组态中 290 cm^{-1} 模出现了不对称的线形，在低能边出现陡峭的切割，显示单声子和连续谱的相互作用方诺效应(没有示出图，我们将在下节予以讨论).

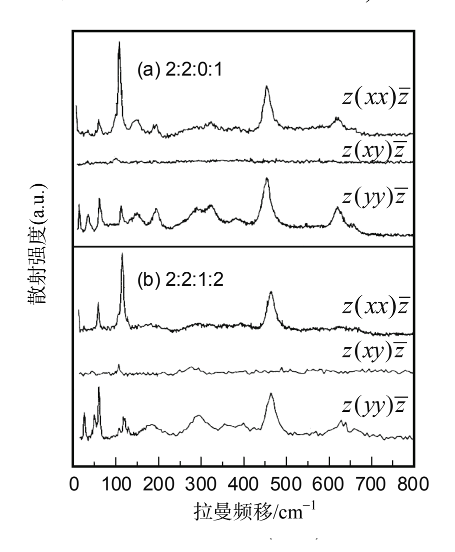


图 10-6-3　Bi-2201，Bi-2212 *xx*，*yy* 偏振 A_g 模和 *xy* 偏振 B_{1g} 模的拉曼光谱[121].

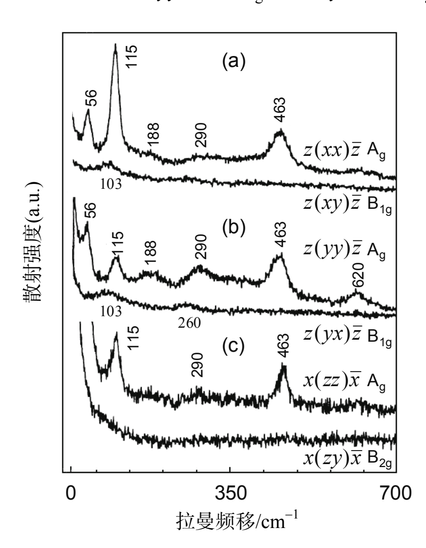


图 10-6-4　$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 单晶的极化拉曼光谱[61].

10.6.3　BiSrCaCuO 声子自能和声子反常

在 T_c 附近 Bi-2212 拉曼谱出现反常温度效应. 一些文献报道 465 cm^{-1} A_{1g} 声子出现软化[49,122]，285 cm^{-1} B_{1g} 声子线宽反常减小[123]，图 10-6-5(a)给出了

$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 单晶(δ=0.13，T_c=86 K) 465 cm^{-1} A_{1g} 声子的拉曼光谱在三个温度下的变化情况. 它被指认为 Sr 层 O3 的 c 轴振动[124]. 图 10-6-5(b)和(c)给出了 465 cm^{-1} 声子的频率和线宽随温度的变化. 在 T_c 以上，频率-温度关系呈非谐衰减. 在 T_c 以下超导态，频率显示了非线性的软化，$\Delta\omega/\omega \approx -0.5\%$，线宽没有出现反常的温度依赖关系. 图 10-6-5(c)中线宽由于非谐衰减成两个波矢相反，能量接近 $\omega_v/2$ 声子能量，具有如下表式：

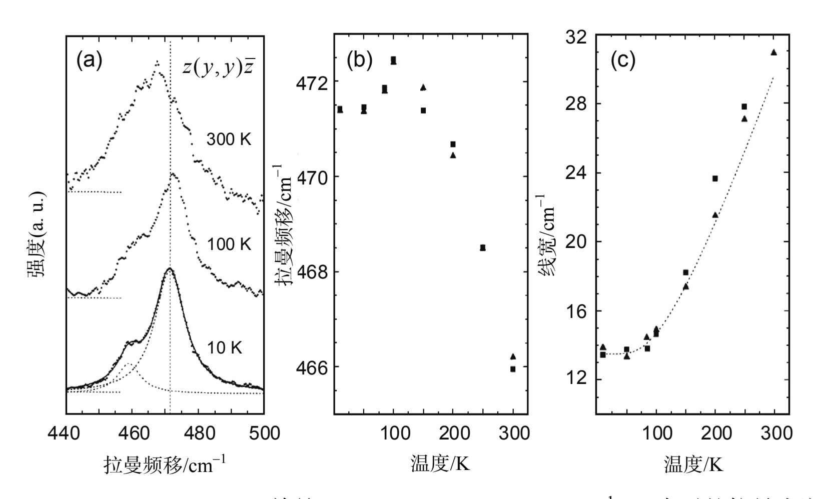


图 10-6-5　(a)$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 单晶(δ = 0.13，T_c = 86 K)465 cm^{-1} A_{1g} 声子的拉曼光谱的温度效应，(b)不同样品(三角形和正方形)Bi 单晶 465 cm^{-1} 声子拉曼频移的温度关系，显示了软化效应，(c)465 cm^{-1} 声子线宽的温度依赖关系，虚线是根据方程(10.6.4)由两个波矢 $\boldsymbol{q}$ 相反，频率接近 $\omega_v/2$ 的声子的非谐衰减计算推导出来的[111].

$$\gamma(\omega,T) \approx a_1[1+2n(\omega_v/2,T)]+a_2 \tag{10.6.4}$$

其中 n 是玻色因子，a_1，a_2 是常数，ω_v是声子振动频率. 在如下的拟合参量下得到最好的拟合: a_1=9.02 cm^{-1}，a_2=4.95 cm^{-1}，ω_v=465 cm^{-1}. 10 K 下的拉曼谱线采用了双洛伦兹拟合，保持较低强度的 458 cm^{-1} 声子的参量为常数. 反常软化约为 $\Delta\omega/\omega \approx 0.5\%$.

290 cm^{-1} (yy)偏振的 A_{1g} 声子在三个温度 10 K，100 K 和 300 K 的拉曼光谱示于图 10-6-6(a). 具有对称线型的 327 cm^{-1} 模相应于 Bi 层 O_{4+5} 原子沿 c 轴的振动，是用洛伦兹线型拟合的. 290 cm^{-1} 声子是 CuO_2 层 $O_{1,2}$ 原子 c 轴的同向振动. 可以清楚地看到 290 cm^{-1} 声子的不对称性，在高能边呈陡峭的切割. 运用方诺线型拟合它的谱线，拉曼强度则可以表示为[125]

$$I(\omega) \propto \frac{(\varepsilon+q)^2}{1+\varepsilon^2}+B+L \tag{10.6.5}$$

式中$\varepsilon = (\omega-\omega_v)/\gamma$，$\omega_v$是声子频率，$q$ 是不对称参量，B 是在 250~330 cm^{-1} 之间的线性的外推背景，$B=B_0+0.0012(\omega-250)$. L 是洛伦兹模. 图 10-6-6(a)中的虚线是公式(10.6.5)拟合 10 K 下拉曼测量的实验数据的结果. 方诺拟合参量 $q =-5.81$，$\omega_v =$ 300.6 cm^{-1}，线宽γ=11.91 cm^{-1}. 洛伦兹模的频率ω=329 cm^{-1}，γ=27.46 cm^{-1}. 拟合参量 q 的绝对值在 T_c 以上$|q|\approx3$，在 T_c 以下 T=10 K，$|q|\approx6$. Y124 超导体中发现 T_c 附近 q 出现反常[109]. 图 10-6-6(b)给出了三个样品的 290 cm^{-1} 声子频率随温度的变化关系. 在 $T_c<T<200$ K 温度范围，频率的温度行为类似于 Y124[109]，在 T_c 以下，该声子频率软化$\Delta\omega/\omega \approx 1.3\%$. 290 cm^{-1} 声子线宽的温度行为显示在图 10-6-6(c). 其中虚线表示 T_c 以上声子线宽拟合公式(10.6.4)的结果，拟合参量为 a_1=8.26 cm^{-1}，a_2=3.25 cm^{-1}，ω_v=290 cm^{-1}；T_c 以下声子线宽变窄了 6 cm^{-1} 左右. 频率的软化和线宽的变窄的起始温度在 15 K.

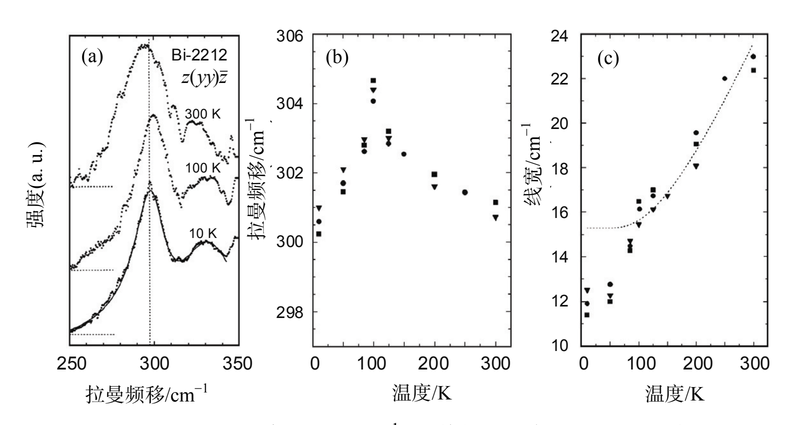


图 10-6-6　(a) $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$单晶 290 cm^{-1}(yy)偏振 A_{1g} 声子在三个温度(10 K，100 K，300 K)下的拉曼光谱，(b)三个样品 Bi 单晶 290 cm^{-1} 声子拉曼频移的温度关系，T_c 以下显示了软化效应，(c)290 cm^{-1} 声子线宽的温度依赖关系，虚线是拟合方程(10.6.4)的结果[111].

实验测量发现 CuO 层 $O_{1,2}$ c 轴非同向振动 285 cm^{-1} B_{1g} 模出现线宽的反常行为，频率则没有出现温度有关的反常特性[123]. BiO 层 $O_{4,5}$ a 轴振动 650 $cm^{-1}$$A_{1g}$ 模不具有频率和线宽的反常温度行为[122]. 结合上述讨论的 465 cm^{-1} 和 290 cm^{-1} 声子的频率和线宽的温度特性: 465 cm^{-1} A_{1g} 声子显示小的声子软化特性(1 cm^{-1})，线宽则没有出现反常；290 $cm^{-1}$$A_{1g}$ 声子在相变温度以下不仅频率出现软化，而且线宽出现反常. 这些说明能隙应该大于 285 cm^{-1}. Bi-2212 单晶的电子拉曼散射温度有关的测量表明 Bi 系超导的能隙是各向异性的，对于 A_{1g} 对称性能隙 2Δ=385 cm^{-1} [126].

为解释声子在 T_c 上下出现的反常，理论上计算了具有 s 波，d 波，$d_{x^2-y^2}$成对超导性和 q=0 的拉曼活性声子的相互作用引起的频率和线宽的变化[127~129]. 提出了如下几种机制来解释实验测量的结果. 第一种理论模型是，如果电子-声子相互

作用强时，声子的软化或者硬化决定于声子的频率是小于或大于超导能隙，声子线宽的减少或者增加也是决定于声子的能量小于或大于超导能隙. 超导诱发的声子频率和线宽的变化由如下的公式表示[127]：

$$\Delta\omega_\nu / \omega_\nu = \lambda_\nu \operatorname{Re}\left(\sum\nolimits_\nu\right)/(2N) \tag{10.6.6}$$

$$\Delta\Gamma_\nu / \Gamma_\nu = -\lambda_\nu \operatorname{Im}\left(\sum\nolimits_\nu\right)/(2N) \tag{10.6.7}$$

其中λ_ν是ν声子的电子-声子耦合常数，N是费米能E_F每个自旋正常态态密度，$\sum_\nu$是ν声子的复自能. 声子线宽在超导态的变化的原因是，当声子的能量小于超导能隙时，超导性减小了声子的可能的电子衰减通道数目，导致线宽的减小；当声子的能量高于超导能隙时，声子经历了增加准粒子散射，导致了线宽的加宽. 同样由于互作用激发的能级抵制能量大于能隙的声子，造成声子的硬化，而能量小于能隙的声子在T_c以下产生软化. 另外计及杂质散射的贡献，在$1/(2\Delta\tau)=3$ (τ是散射时间)时，声子能量在能隙以上的声子硬化变成了稍微软化，线宽的宽化大约减小80%. 这说明在强耦合下声子软化和线宽的宽化效应和T/T_c有关，也和杂质散射率$1/(2\Delta\tau)$有关. 理论模型解释了290 cm^{-1}模的声子软化和线宽的窄化，当考虑杂质散射率的作用下也解释了465 cm^{-1}声子在能隙以上的硬化变得有些软化，而该声子线宽的加宽现象有所下降.

第二个理论模型是在d波对相互作用的前提下计算声子频率和线宽的变化[128]. 提出了超导体能隙函数具有波节，层状超导体的各向异性能隙函数具有形式$\Delta_k=\Delta[1+b\cos(k_zc)]$，这里$b$是各向异性参量. 当$b$=0时属于标准的s波；当$b\neq0$时，和通常的各向同性的s波图像相反，声子具有三种不同模型: (1)能量小于能隙，即$E_\nu<2\Delta$的声子发生软化，线宽没有变化；(2)能量处于能隙最小值和能隙最大值之间即$2\Delta_{min}<E_\nu<2\Delta_{max}$的声子既出现软化又出现谱线加宽；(3)能量大于能隙即$E_\nu>2\Delta$的声子出现硬化又出现谱线加宽. 显然第二种具有中间能量声子的行为是不难理解的. 能隙函数具有波节的超导体中在波节处任意低的能量能够产生粒子-空穴对，它对散射有贡献. 因而说明声子软化和线宽增宽的实验结果是显示波节的能隙参量的标志. 和实验进行比较的三种理论模型分别是各向同性的s波模型，平面d波模型以及层状各向异性超导体模型. 第三个模型中，能隙极小值$2\Delta_{min}=2\Delta_0(1-b)$，能隙极大值$2\Delta_{max}=2\Delta_0(1+b)$，其中$\Delta_0=\Delta(T=0)$，并假定各向异性参量$b$=0.125，$2\Delta_0$=380 cm^{-1}. 对于290 cm^{-1}声子，它的能量比能隙的最小值($2\Delta_{min}=2\Delta_0(1-b)$=332.5 cm^{-1})低，三个理论模型均预言该声子具有软化行为；然而对于它的线宽特性，s波模型和层状各向异性超导体模型预言线宽不发生改变，平面d波模型预计290 cm^{-1}声子的线宽宽化，三个模型均没有能够预言该声子在

T_c 以下线宽的窄化. 465 cm^{-1} 声子的能量比能隙的最大值($2\Delta_{max}=2\Delta_0(1+b)$ = 433 cm^{-1})高，按该理论模型 465 cm^{-1} 声子应硬化和线宽宽化，然而与实验结果不吻合[111,122,130].

第三个模型研究不同对称性的光学声子的线型的温度效应提出了不同对称的 A_{1g} 模和 B_{1g} 模和电子产生不同的耦合，结果声子自能峰的实部和虚部不同，对于 A_{1g} 对称性，峰位在 $\omega/(2\Delta) \approx 0.5$，对于 B_{1g} 对称性，峰位在 $\omega/(2\Delta)\approx 1$[129]. 说明对于具有 $d_{x^2-y^2}$ 成对对称性的 B_{1g} 声子(285 cm^{-1})，它的能量低于自能的虚部峰，在 T_c 以下显示了线宽的窄化，而能量高于自能的虚部峰，具有 A_{1g} 对称性的声子(465cm^{-1})不显示线宽的反常. 然而对于实验测量到的 290 cm^{-1} A_{1g} 声子线宽在 T_c 以下的窄化尚不能予以解释.

10.7　电子拉曼散射和双磁振子拉曼散射

电子拉曼散射，双磁振子拉曼散射能够获得有关电子激发和自旋激发的能量和对称性方面的信息. 有时甚至能够同时获得两者的信息. 电子拉曼散射获得的 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 超导体的超导能隙是各向异性的，节点沿(±1，±1)方向，最大值沿(0，±1)和(±1，0)方向，最大成对能 $2|\Delta_{max}| \approx 7.7\ kT_c$[131]. 双磁振子拉曼散射直接探测高温超导材料短程反铁磁有序态的磁起伏[132~134]，得到 CuO_2 面的磁相互作用和电子激发的性质. 例如 La_2CuO_4 材料的双磁振子估计得到 Cu-O-Cu 最近邻超交换相互作用常数 J[135]. 掺杂高温超导体极化拉曼测量获得的电子连续谱得到费米面不同区域准粒子的非相干散射的信息[136]. T_c 以下连续谱的再分布，低能强度降低和高能强度增加获得能隙 2Δ 峰形结构随掺杂和对称性的变化，这是与隧道谱，角分辨光发射谱具有同样重要的研究能隙的重要技术[137].

10.7.1　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导体电子拉曼散射、能隙和方诺效应

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 单晶在 90 K 和 3 K 下的偏振和退偏振拉曼谱示于图 10-7-1(a). 可以清楚地看到 116 cm^{-1} 和 340 cm^{-1} 声子峰的波形呈现不对称. 这样的不对称线型属于俄歇型的过程，是一个宽的连续带和一个分立声子态相互作用的结果，相互作用为声子提供一个无衰减的通道，这一相互作用能量下耦合系统的跃迁概率等于零，声子和连续带的振幅正好相消，导致高能边出现陡峭凹陷. 这是来自强的电子散射产生的干涉效应，属于带间散射的结果. 从 90 K 和室温下连续带的温度依赖关系说明，连续带不是由于双声子的过程，而是一个单一的激发过程. 如此强的散射，该超导体似乎像一个重掺杂的 p 型半导体. 当我们以一个重掺杂的 n 型半导体 SiC 来考虑则容易理解，电子被来自施主产生的势的短程部分引起带谷散射，形成了连续带，它与拉曼活性声子产生大的干涉效应. 按照近似的求和规

则，连续带的平均能量是带谷势的矩阵元的平均[138]. 每个电子(半径为 r_e)的散射截面是汤姆孙散射截面，正比于$(r_e)^2$ (见第 1 章 1.6 节)乘以有效质量张量差δu 的倒数在光子极化矢量上投影的平方. δu 等于一个谷和另一个谷有效质量张量 u 之间的差. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的连续散射是归于 Cu(2)-O(2，3)平面的费米面和 Cu(1)-O(1)链费米面的空穴散射. Cu-O 面相当于一个圆柱体，Cu-O 链相当于一个平行片，两个有效质量张量 u 的投影差大，产生的电子散射强度也大. 这些模之间的强烈耦合来自于 $Cu(d_{x^2-y^2})$-O(p)轨道和 116 cm^{-1} Cu(2) A_g 模，340 cm^{-1} O(2，3) A_g 模的键弯曲重叠.

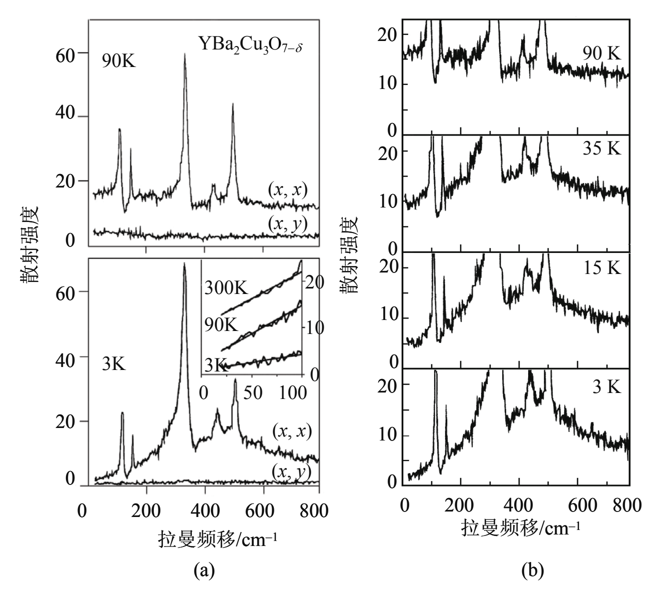


图 10-7-1　(a) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 单晶 90 K 和 3 K 下(xx)，(xy)偏振组态去偏振 A_g，B_{1g} 拉曼谱，插图给出了被玻色因子除后的低频线性区(3 K，90 K 以 2 补偿，300 K 以 10 补偿)，(b) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$单晶 T_c 以下电子连续散射背景的温度关系和声子线型[119].

从图 10-7-1(a) 3K 温度下的偏振拉曼谱清楚地表明，电子连续散射的最低能量降到了零，3 K 下的(xy)退偏振谱无宽带特性意味着电子连续谱具有 A_g 对称性. 这种电子态再分布到较高能量的现象明确地表示了能隙的形成，当能隙以下没有电子态时，谱权重累积到 2Δ以上. 高温超导体 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$能隙激发的谱分布明显不同于能隙 2Δ突然开始并完全打开的 T_c<20 K 超导体 Nb_3Sn，V_3Si[139]. 图(a)清楚地显示，电子散射从 16 cm^{-1}(~2 meV)的近乎零值增加到 470 cm^{-1}(~58 meV)的最大值，说明尚有残余的电子态存在于所预料的能隙开始处. 按照超导的 BCS 理论，能隙 2Δ应等于 225 cm^{-1}(~28 meV)，当 2Δ>260 cm^{-1}(~32 meV)时则属于强耦合情形. 比较图 10-7-1(a)的插图中三个温度下被玻色因子 $n(\omega)+1$ 相除的曲线的

斜率,发现温度到了 3K 能隙打开强度的 20%所代表的正常态谱权重依然存在. 实际上 116 cm^{-1} 声子在 3K 温度仍然和残余的连续谱发生共振，不应该将其归结为非超导的表面层的结果. 残余的连续谱散射意味着在能隙中存在大的谱权重，残余的连续谱的线性上升表明属于一种正常金属，即完全无能隙金属的特点. 与此相对照，对于无能隙的超导体能隙内的残余散射在能隙 2Δ以下下降更快. 图 10-7-1(b)给出了 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$单晶 T_c 以下电子连续散射背景随温度的变化关系及其声子线型，获得能隙形成的信息. 3 K 下拉曼谱具有宽的峰，这是能隙激发的结果. 能隙的打开反映在两个强耦合的 116 cm^{-1} 和 340 cm^{-1} 声子对局域电子连续谱密度相当敏感. 图中显示了随温度的降低，与 116 cm^{-1} 声子有关的反共振逐渐受到抑制，而 340 cm^{-1} 声子低温共振增强.

10.7.2　Bi 系铜氧化物超导体的电子拉曼散射和双磁振子拉曼散射

图 10-7-2 给出了拉曼响应函数的虚部 $\mathrm{Im}\chi(\omega)$与频移之间的拉曼谱线. 响应函数的虚部 $\mathrm{Im}\chi(\omega)$是将测量的拉曼谱除以玻色-爱因斯坦因子得到的. 图 10-7-2(a)~(c)是以 406.7 nm 波长的激光照射样品,测得了接近 1 eV 的拉曼频移. 从 100 K 温度超导正常态的 A_{1g} 拉曼谱线上 1500 cm^{-1} 以下出现声子峰，所示的几类偏振拉曼谱线出现电子连续散射,其强度和偏振组态有关. B_{1g} 谱在 1850 cm^{-1} 附近的峰是双磁振子激发. T_c 以下 5K 的谱线出现双磁振子的增强，以及出现一个频率约 440 cm^{-1} 的能隙 2Δ峰.B_{2g} 偏振谱的谱形在 T_c 以上和以下均一样. 比较图 10-7-2 (b)中 5 K 和 100 K 的谱线，A_{1g} 声子在超导态的电子拉曼散射强度在 1000~5000 cm^{-1} 范围受到明显的抑制. 图 10-7-2(c)所示的 c 轴电子拉曼响应在宽的能量范围(高至 8000 cm^{-1})进行了重排. 为了清楚地看出电子拉曼散射的细节，图 10-7-2(d)~(f)示出了这些偏振情形下的低频谱线，而且激发波长从 460.7 nm 变到 647.1 nm. 图(d)中 B_{1g} 声子谱出现了一个电子连续谱，它比任何其他偏振下出现的均强. 当温度处于 T_c 以下的 5 K 时，电子连续谱受到大大的抑制，低频强度大致和频率呈三次方(ω^3)依赖关系，相对照 B_{2g} 谱几乎呈线性的频率依赖关系. 这样的 B_{1g} 和 B_{2g} 声子的频率依赖关系和 d 波对称的序参量相吻合，当参考 Cu-O 键时属于 $d_{(x^2-y^2)}$对称[137]. 超导相变也使连续谱重新分布，图 10-7-2(e)370 cm^{-1} 附近出现一个宽峰，然而超导诱发的峰在 A_{1g} 对称性下比 B_{1g} 对称性下弱得多. 比较图 10-7-2(f)中 T_c 上下的 c 轴连续谱，发现 T_c 以下(5 K)的连续谱强度低频下降，高频升高，和 a-b 面内的 A_{1g} 对称相类似. 我们将电子激发和磁激发对不同偏振的贡献作一比较，发现对 B_{1g} 对称性的贡献最大. 从对称性考虑 B_{1g} 声子探测费米面靠近电子布里渊区(0，±π/a)和(±π/a，0)方向[137]，双磁振子的态密度峰位处于反铁磁布里渊区边界. 形成的能隙 2Δ峰的散射强度在频率低于双磁振子的态密度峰的范围受到抑制，伴随着双磁振子峰的强度在 T_c 以下的升高，说明电子散射通道和磁散

射通道均受到超导相变的影响. 超导能隙打开时，B_{1g}对称性的低频谱权重的再分布反映费米面波矢主轴 k_x 和 k_y 附近电子态密度的降低，甚至消失. 而双磁振子峰强度的同时增加说明在超导态磁相干增强. 实际上，这样的低频能隙 2Δ峰和高频双磁振子峰的交互作用在欠掺杂和最佳掺杂的铜氧化物超导材料中存在，象征着在电荷激发通道和自旋激发通道中观察到的不同的物理现象具有共同的物理机制.

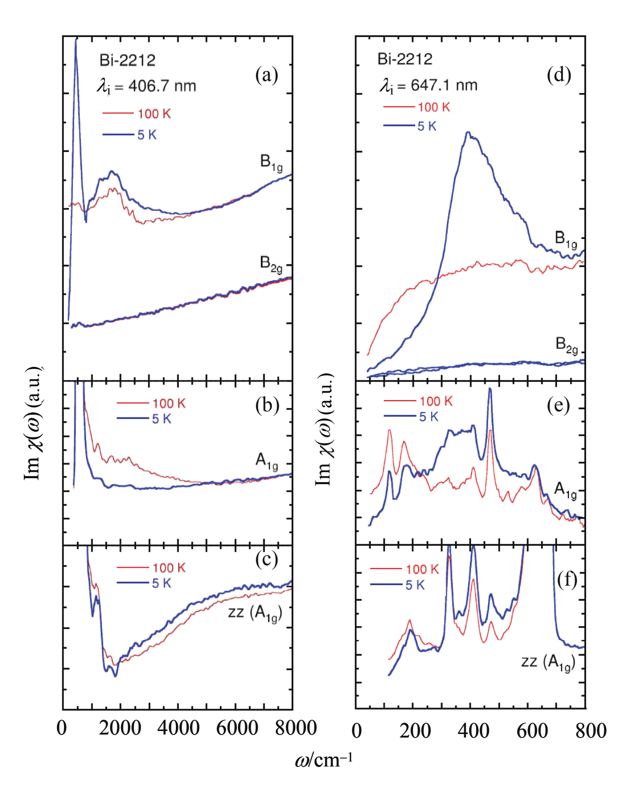


图 10-7-2　Bi-2212 单晶(过掺杂，$T_c = 92$ K)的拉曼光谱，(a)~(c):高能部分四种不同偏振情形下的谱线，激光激发波长为 406.7 nm，(d)~(f):低能部分四种不同偏振情形下的谱线，激光激发波长为 647.1 nm. A_{1g}在 a–b 面内，$zz(A_{1g})$沿 c 轴[140].

在拉曼谱中电荷自由度和自旋自由度之间的耦合性质能够通过 B_{1g}能隙 2Δ 峰和双磁振子峰与空穴掺杂浓度的依赖关系来研究，这里的空穴掺杂浓度 p 是和 T_c 有关的一个经验公式变换得到的

$$T_c / T_{c,\max} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2 \tag{10.7.1}$$

图 10-7-3 给出了 B_{1g}能隙 2Δ峰、双磁振子峰与空穴掺杂浓度 p 的依赖关系. 为比较起见也示出了非平面 A_{1g} 能隙 2Δ峰，隧道谱测量的最大超导能隙 $2\Delta_{\max}$ 以及角分辨光发射谱(ARPES)测量的(π，0)能隙，d 波最大值[141~143]. 随着掺杂的减小，

尽管 T_c 降低，B_{1g} 能隙 2Δ 峰单调地上升. $2\Delta/k_BT_c$ 从过掺杂 Bi-2212(T_c=84 K)的 6 增加到欠掺杂区域的 9. 类似的情形在 a–b 面 A_{1g} 对称性中也观察到，不过 $2\Delta/k_BT_c$ 的数值较小[126]. c 轴 A_{1g} 对称性下的 2Δ 峰，与 a–b 面 A_{1g} 对称性的峰相比出现在较高的频率，但是也比单电子光谱测量的能隙 2Δ 小，它们具有如下的关系：$2\Delta(B_{1g})<2\Delta(zz)<2\Delta$[144]. 这样的差异来自于如下的原因：$(zz)$偏振在不同的 CuO_2 面产生准粒子对，而平面内偏振在相同的 CuO_2 面产生准粒子对. 拉曼散射的结果说明，超导凝聚开始时在不同平面产生准粒子对比在相同平面产生准粒子对耗费更多的能量. 两个准粒子对经历不同的终态和屏蔽校正，终态互作用重整化超导能隙的数量级，除了能隙 2Δ 特性外双磁振子峰位随掺杂减小朝能量增加的方向移动. 超交换相互作用常数 J 和超导能隙 2Δ 对掺杂的依赖关系意味着反铁磁磁振子在铜氧化物超导体的超导机制起相当重要的作用.

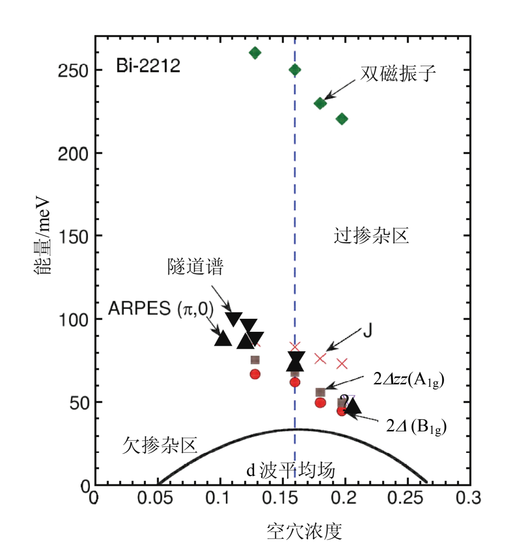


图 10-7-3　Bi-2212 单晶 5 K 温度下能隙 2Δ 峰位和双磁振子能量与空穴浓度的关系[140]，倒三角形表示的 2Δ 能量来自隧道谱测量[141]，正三角形表示的能量来自角分辨光发射谱(ARPES)测量[142].

10.7.3　TlBaCaCuO 超导体的电子拉曼光谱和能隙

图 10-7-4(a)给出了 T_c=105 K 的 Tl-2223 单晶(xx)偏振 A_{1g}，B_{1g} 声子温度有关的拉曼谱. 我们看到了电子拉曼散射产生的连续谱. 为能够清楚地观察谱随温度的变化，对拉曼峰的高度进行了适当的切割. 图上可以清楚看到 500 cm^{-1} A_{1g} 模和 230 cm^{-1} B_{1g} 模. 电子散射连续谱出现在 700~2000 cm^{-1} 范围(图中给出至 1200 cm^{-1}). 在 T_c 以下电子连续谱的再分布移向低频范围 300~700 cm^{-1}. 图 10-7-4(b)是将图 10-7-4(a)中 80 K，50 K，10 K 拉曼谱线扣除 110 K 谱线得到的差

谱. 80 K 下没有出现电子连续谱的再分布. 温度到了 50 K 形成了能隙，540 cm^{-1} 以下电子态出现再分布: 连续散射在低频受到抑制，在较高频率形成一个中心频率在 390 cm^{-1} 的宽峰，线宽大约 180 cm^{-1}. 温度降到 10 K，低频部分的电子散射受到进一步抑制，高频部分的再分布的中心频率移到 460 cm^{-1}，线宽增加到 250 cm^{-1}. 与 Y123 和 Bi-2212 的情形类似，很可能是由于超导对的破缺产生的. BCS 型超导体的电子散射是在 T_c 以下能隙 2Δ突然开始的[139], Tl-2223 超导体中观察到的散射背景在很低的温度 10 K 下随频率线性地从 70 m^{-1} 增加到 300 cm^{-1}. 这一行为和 Y123 和 Bi-2212 超导体相类似. 说明在超导态存在一个相当低位的电子激发. 10 K 附近当拉曼频移减少时，散射背景几乎外推到零，这一结果意味着部分缺乏低位态或者完全不存在低位态. 与 Tl-2223 单晶低温比热测量得到的比热系数$\gamma(0)$不是线性的结果相吻合[145]. 当温度增加时散射背景的斜率减小，它在零频移的外推值增加，说明低位激发态已经被占据了. 然而低频移下散射的增加开始于相当低的温度，80 K(大约 3/4 T_c)时散射几乎和 T_c 以上的 110 K 的散射一样强，这和 BCS 理论下的超导体能隙大小达到它低温值的一半是不同的. 比较 Tl-2223，Y123 和 Bi-2212 三类高温超导体的电子连续谱，发现共同的特点是 10 K 附近均出现具有线性关系的连续谱低频耗尽，以及和对破缺有关的高频峰. 这些对破缺峰在不同超导体中的位置列于表 10-7-1. 它们与 T_c 之间具有某种标度，随 T_c 的升高向高频方向移动. 说明随能隙的打开更多的电子散射强度进行了再分布.

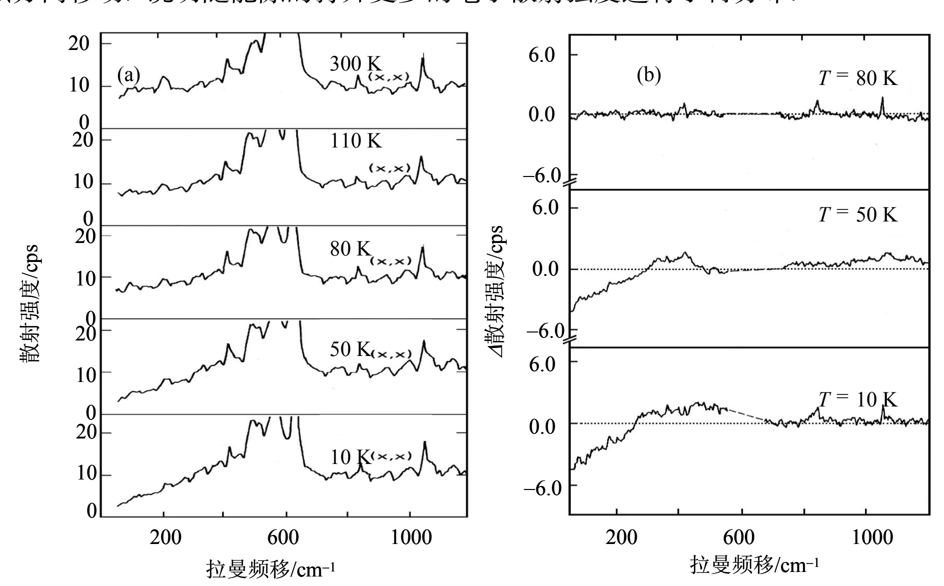


图 10-7-4　(a)$Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$(Tl-2223)单晶在不同温度下(xx)偏振 $A_{1g}+B_{1g}$ 模的拉曼光谱，温度在 T_c(120 K)以下电子散射出现再分布，(b)Tl-2223 单晶三个温度 80 K，50 K，10 K 下拉曼谱减去 110 K 测量的拉曼谱，声子受到抑制后电子散射连续谱更加清楚. 零交叉频率随温度增加，表明是能隙[146].

表 10-7-1　几类超导体对破缺峰和 T_c 的关系

样品	对破缺峰/cm^{-1}	T_c /K	测量温度/K
Y123	340	90	15
Bi-2212	320	84	15
Tl-2223	460	105	10

10.7.4　Hg 系高温超导体的电子拉曼散射、声子相互作用和压力效应

Hg-1223 超导单晶样品的极化拉曼光谱示于图 10-7-5. 其中按照群论分析，Hg-1223 应该有 12 个拉曼活性模[147,148]: $5A_{1g}$，B_{1g}，$6E_g$. 图 10-7-5 中属于 A_{1g} 的是 106 cm^{-1}，131 cm^{-1}，152 cm^{-1}，265 cm^{-1}，400 cm^{-1} 模，其中 106 cm^{-1}，131 cm^{-1}，152 cm^{-1} 可能相应于 Ca, Ba, Cu 金属离子的混合振动. 属于 B_{1g} 是 245 cm^{-1} 模. (zx) 偏振下出现了 118 cm^{-1}，174 cm^{-1}，195 cm^{-1}，245 cm^{-1}，260 cm^{-1}，302 cm^{-1}，345 cm^{-1}，530 cm^{-1}，580 cm^{-1}，676 cm^{-1}，700 cm^{-1} 模，其中 302 cm^{-1}，345 cm^{-1}，676 cm^{-1}，700 cm^{-1} 来自杂质相，530 cm^{-1}，580 cm^{-1} 是(zz)偏振漏过的振动模，245 cm^{-1}，265 cm^{-1} 则是$(x'y')$和$(x'x')$偏振漏过的振动模. 因而属于 E_g 的是 118 cm^{-1}，174 cm^{-1}，195 cm^{-1} 模.

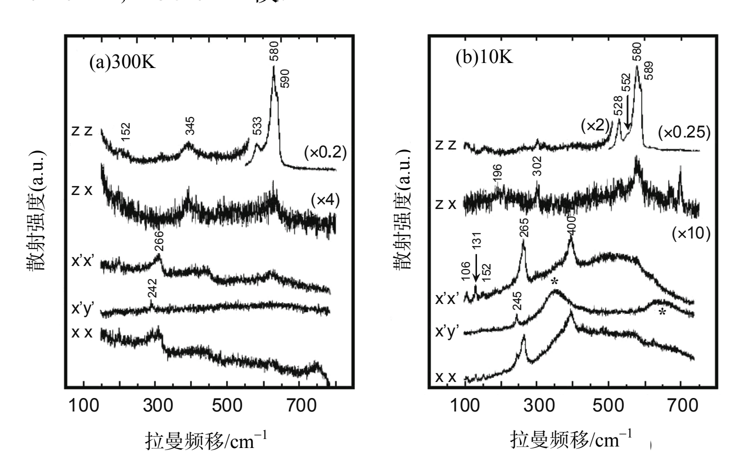


图 10-7-5　Hg-1223 单晶的极化拉曼谱: (a)室温下测量，(b)10 K 下测量的谱线，“*”表示的 370 cm^{-1} 和 665 cm^{-1} 宽带是在超导态电子连续谱再分布的结果[149].

Hg-1223 超导体的 265 cm^{-1} 和 400 cm^{-1} A_{1g} 声子模的温度关系分别示于图 10-7-6(a)和(c). 它们显示了明显的线型不对称性，说明了声子和宽的电子连续谱产生互作用，其强度满足如下的方诺函数：

$$I(\omega)=C\frac{(\varepsilon+q)^2}{1+\varepsilon^2}+BG \tag{10.7.2}$$

式中$\varepsilon=(\omega-\omega_v)/\Gamma$，$\omega_v$是声子频率，$q$ 是方诺线型参量，Γ是线宽，C 是标度因子. 这些参量拟合公式(10.7.2)得到的 265 cm^{-1} 模和 400 cm^{-1} 模的峰位，峰宽，方诺线型参量 q 和归一化的相对积分强度分别示于图 10-7-6(b)和(d). 其中图 10-7-6(b)可以看到，温度在 200 K 以上，265 cm^{-1} 峰弱化，从正常态进入超导态，频率发生软化，线宽变窄，方诺线型参量增加，相对散射强度增强. 从 130 K 降低到 80 K，相对软化$\Delta\omega/\omega$=1.1%~1.5%，线宽软化了 6 cm^{-1}；T_c降到 10 K，q 从 2.5 增加到 6，相对强度从 1 增加到 3,400 cm^{-1} 模相应地软化了 2.5%，线宽的温度关系由下式表示[125]

$$\Gamma(T)=\Gamma(0)\left(1+\frac{2}{e^{\hbar\omega/(2k_BT)}-1}\right) \tag{10.7.3}$$

$\Gamma(0)$=24 cm^{-1}. 图 10-7-6(d)中的点线即 400 cm^{-1} 声子的线宽拟合式(10.7.3)的结果. 扣除非谐衰减成两个声子的贡献，声子的实际线宽为 16 cm^{-1}，这是 T_c 以下超导对线宽的贡献$\Delta(2\Gamma)/\omega$=4.0%. 从正常态到超导态绝对方诺线型参量从 1.6 增加到 4，相对强度从 1 增加到 2.5，并在 70 K 附近的相对强度-温度谱上出现一个峰.

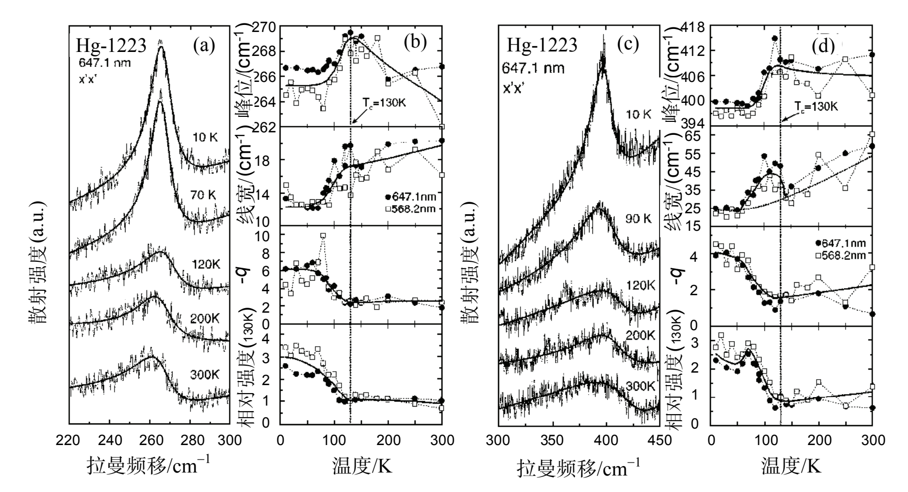


图 10-7-6　(a)Hg-1223 ($x'x'$)偏振 265 cm^{-1}A_{1g} 模的温度依赖关系，直线是拟合方诺公式的结果，(b)拟合 265 cm^{-1} 模的频率位置、线宽位置，方诺线形参量 q 和归一化到 130 K 温度下积分强度的相对积分强度随温度的变化关系，(c) Hg-1223 ($x'x'$)偏振 400 cm^{-1}A_{1g} 模的温度依赖关系，直线是拟合方诺公式的结果，(d)拟合 400 cm^{-1} 模的频率位置、线宽位置，方诺线形参量 q 和归一化到 130 K 温度下积分强度的相对积分强度随温度的变化关系，(b)和(d)中黑点和空心方块分别表示在 647.1 nm 和 568.2 nm 入射波长下测量的结果[149].

图 10-7-7(a)给出了 245 cm^{-1} B_{1g} 声子的温度关系，由于 568.2 nm 波长入射的拉曼光谱很弱，只记录了 647.1 nm 波长下的谱图. 245 cm^{-1} 声子由于其线型是对称的，拟合了洛伦兹分布，拟合参量峰位，峰宽和归一化的相对积分强度示于图 10-7-7(b). 从

正常态到超导态，该声子的频率单调地上升，线宽变窄从 14 cm^{-1} 到 4 cm^{-1}. 这个过程相当于频率为ω, 波矢为 q=0 的声子温度有关的非谐衰减成两个波矢相反频率等于$\omega/2$ 的声子. 其线宽遵循式(10.7.2)，得到$\Gamma(0)$=4.9 cm^{-1}，265 cm^{-1}，400 cm^{-1} 声子的频率和线宽从正常态穿过 T_c 发生突然的变化归于受超导相变的诱发的声子自能$\Delta\sum=\Delta\omega-i\Delta\gamma$的变化[127,128]. 自能变化的实部($\Delta\omega$)重整化声子的位置与频移有关，自能变化的虚部($-\Delta\gamma$)则影响声子的线宽. 能隙以下的声子显示某种软化，随着离开能隙2Δ的距离的增加声子频率下降；能隙以上的声子则有所硬化，尽管将杂质散射考虑进去还会出现现一些软化[127]. 当声子的能量与能隙近乎共振时，声子的自能效应最强. 声子自能效应有关的 T_c 以下散射强度的增加源于费米面强的电-声子相互作用. 振动拉曼散射过程是通过电子激发的，其散射强度受电-声子相互作用和不同电子能带(包括所有可能的中间态)的电子辐射相互作用制约的. 某些通道能够达到拉曼共振，增加散射效率. 由此看来超导诱发的声子散射强度的增强反映了能隙打开后费米面附近元激发的修正产生的共振拉曼效应[109]，一旦声子如 265 cm^{-1}，400 cm^{-1} 声子和费米面电子的相互作用增强时，这一效应就特别强烈.

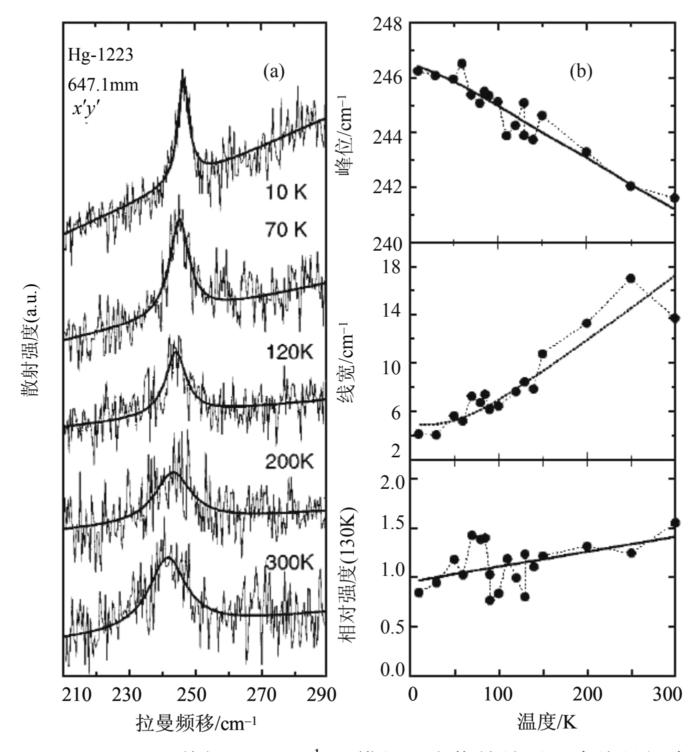


图 10-7-7　(a)Hg-1223 ($x'y'$)偏振 245 cm^{-1} B_{1g} 模的温度依赖关系，直线是拟合方诺公式的结果，(b)拟合 245 cm^{-1} 模的频率、线宽和归一化到 130 K 温度下积分强度的相对积分强度随温度的变化关系，点线表示线宽拟合公式(10.7.3)得到的. (b)中黑点和空心方块分别表示在 647.1 nm 和 568.2 nm 入射波长下测量的结果[149].

图 10-7-8 是 Hg-1223 多晶超导样品压力下的拉曼光谱. 图 10-7-8(a)的测量次序自下而上，先是在一个大气压的常规测量，然后压力从 1.6 GPa 增加到 9 GPa，最后回到常规测量. 两次没有加压的测量谱形差不多，细节有些差异. 由于金刚石顶锥压力包的背景荧光，只有顶角氧 O_A 的 A_{1g} 振动模清楚地记录了下来. 对于 Hg-1223 样品，O_A 的 A_{1g} 模从一个大气压下的 585 cm^{-1} 增加到 9.0 GPa 下的 649 cm^{-1}，对于 Hg-1201 样品(图未给出)，O_A 的 A_{1g} 模从一大气压下的 592 cm^{-1} 增加到 7.4 GPa 下的 626 cm^{-1}. 图 10-7-8(b)画出了拉曼峰的频率(ω^2/ω_0^2)和压力 P 的依赖关系，这里ω_0是大气压力下的频率. 图中黑点代表 Hg-1201 的实验数据，方块代表 Hg-1223 的实验结果. 插图是 T_c-P 关系，空心方块取自[7]，实心方块取自[151]. 可以清楚地看到 Hg-1223 在压力大约 5 GPa，(ω^2/ω_0^2)出现转折，而 Hg-1201 样品当压力增加到 10 GPa，尚未出现这一现象. 局域密度近似(LDA)计算指出在 5 GPa 附近，Hg-1223 的 Hg-O_A 轨道能穿过费米面[152]，拉曼频率的变化归于 Hg-O_A 键长变化的结果，和 CuO_2 面 Hg-O 层之间的电荷转移有关. 5 GPa 压力以下 Hg-1201 和 Hg-1223 具有相同直线的频率-压力依赖关系，说明这样的机制也适用于解释这一压力下 Hg-1201 的频率-压力关系.

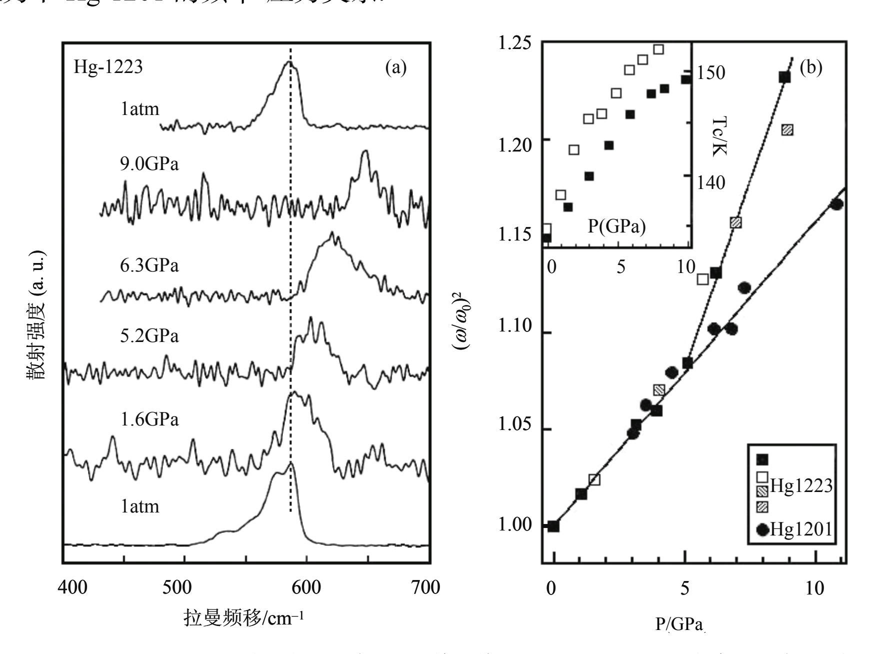


图 10-7-8 (a)Hg-1223 不同压力下的拉曼光谱，谱从下到上是测量的次序，(b)拉曼峰的频率(ω^2/ω_0^2)和压力 P 的依赖关系，黑点代表 Hg-1201 的实验数据，方块代表 Hg-1223 的实验数据[153]. 插图是 T_c-P 关系，空心方块取自[7]，实心方块取自[151].

10.8　新型的不含铜超导体的结构和声子特性

近年来对不含铜的超导体产生了兴趣.这些超导材料中，一个具有共同特点的是电子-声子相互作用相当强.我们将在这一节里予以介绍，尤其关注具有双能隙的 MgB_2 超导体的声子特性.

10.8.1　C_{36} 超导体

美国国家劳伦斯-伯克利国家实验室的理论研究组计算预言 C_{36} 巴基球结构的形成，并具有超导性. 对固体 C_{36} 的电子-声子相互作用及其结构特性进行了研究[154]. 实验上已经萃取到 C_{36} 巴基球[155]. 图 10-8-1 给出了 C_{36} 巴基球的六方结构. 36 个碳原子由两个碗构成，每个碗包含 18 个原子. 每个六角面由六个五角面环绕，每个碗的 18 个原子所在顶角的两个五角面镶边相互面对面形成了超过六个五角面的赤道带. C_{36} 具有 D_{6h} 对称性，其中碳原子具有的三个键合构型之一和它的近邻有关. 原子之间的应变影响电子-声子耦合. 处于五角面顶角的碳原子比六角面顶角处碳原子的应变更厉害. D_{6h} 结构中原子处在一个五角面的顶角或者两个五角面的顶角. 电子耦合取决于分子怎样形成固体. 具有 D_{6h} 结构的富勒烯在晶格的排列中存在两种密堆积: 一种是六角密排，每个分子坐落另一个分子上面；另一种是菱形堆积，每个分子处于它下面分子的间隙的上一层位置. 采用赝势方法计算了电子密度，发现菱形晶体是金属型的，六角晶体是绝缘体的，在能量上稍为有利. C_{36} 和 C_{60} 的差异主要在: 前者是共价键的，比后者巴基球中原子的束缚更紧.

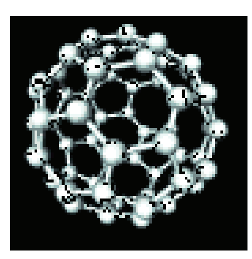
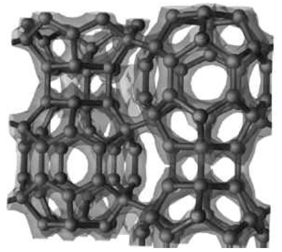



图 10-8-1　C_{36} 巴基球结构图.

运用从头算赝势密度泛函计算具有如下表示式的 C_{36} 的电子-声子相互作用势[154]:

$$V_{\mathrm{ep}}=\sum_{\alpha}\frac{1}{M\omega_{\alpha}^{2}}\frac{1}{g^{2}}\sum_{i,j=1}^{g}|\langle i\,|\,\varepsilon_{\alpha}\cdot\nabla V\,|\,j\rangle|^{2} \tag{10.8.1}$$

表 10-8-1 C_{36} 的电子-声子耦合

电子态	耦合声子	电子-声子相互作用势 V_{ep}/meV
E_{2g}	A_{1g}	32
	E_{2g}	154
B_{2g}	A_{1g}	136
B_{1u}	A_{1g}	126
E_{1g}	A_{1g}	39
	E_{2g}	120
$T_{1u}(C_{60})$	A_g	8
	H_g	63，(52[a]，56[b]，68[c]，49[d])

注: [a] Schluter M，Lannoo M，Needels M，Baraff G A. Phys Rev Lett，1992，68: 526；[b] Varma C M，Zaanen J，Raghavachari K. Science，1991，254: 989；[c] Antropov V P，Gunnarsson O，Liechtenstein A I. Phys Rev B，1993，48: 7651；[d] Faulhaber J C R，Ko D Y K，Briddon P R. Phys Rev B，1993，48: 661.

其中 M 是碳原子的质量，i，j 是孤立分子的简并电子态，g 是电子态的简并度. 参量 $|\langle i|\varepsilon_\alpha\cdot\nabla V|j\rangle|$ 是通过有限差分法得到的. 对矩阵元采用选择定则可以自洽地检验振动模的贡献. 计算得到的电子-声子耦合信息列于表 10-8-1. 其中对每种态和相应的声子模均给出了电子-声子耦合系数. 最后一行列出了掺杂 C_{60} 超导体的电子-声子耦合系数，括弧中的数值是由局域密度近似下计算得到的结果. 从表 10-8-1 所列 C_{36} 和 AC_{60} 超导体的电子-声子耦合系数比较，C_{36} 大部分电子态和声子的耦合系数比碱金属掺杂的 C_{60} 超导体大得多，因而理论预言 C_{36} 或许具有更高的超导临界温度.

10.8.2 WO_3 不含铜氧化物的超导体

以色列魏兹曼研究所雷赫和差巴发现 WO_3 晶体 91 K 超导相变温度，它的表面成分为 $Na_{0.05}WO_3$[11]. ESR 测量检测到不能分辨的精细和超精细结构 ESR 信号，ESR 饱和方法发现这些顺磁中心的自旋-晶格弛豫速率 $1/T_1$，冷至 100 K 以下，弛豫速率 $1/T_1$ 随温度的下降显著的减小. 除了没有 Hebel-Slichter 峰以外，这一结果和 NMR 的 $1/T_1$ 测量相当类似，这时在超导体打开了一个能隙. 当温度低于 $T = 0.6\ T_c$ (T_c=91 K)，$1/T_1$ 正比于 $\exp(-\Delta/k_BT_c)$，能隙参量 Δ=160 K，$2\Delta/(k_BT_c)$=3.5，和弱耦合的 BCS 理论吻合得很好. 由于 YBCO 没有这样的 ESR 信号，排除了 YBCO 对 WO_3∶Na 的沾污. SQUID 磁强计测量得到温度有关的场冷却(FC)和零场冷却(ZFC)直流磁化率，T_c 以下 FC 磁化位于 ZFC 磁化以上. 和铜氧化物超导体相比，WO_3 是非磁的，所以反铁磁钠的掺杂不是产生磁滞回线或者高 T_c 的原因，当表面掺杂钠，91 K 的相变是从半导体转变到一个绝缘体，形成 WO_3 表面的非渗流的

二维超导态.

10.8.3　钙钛矿型 $MgCNi_3$ 超导体

不含氧化物的钙钛矿型超导体 $MgCNi_3$ 是属于临界温度为 16 K 的 $LnNiB_2C$ 族的三维超导体，它的临界温度为 8 K[12]. 它们的巡游电子来自于 Ni 的 d 带部分填满的结果，因而导致和金属 Ni 一样的铁磁性. Ni 在 $MgCNi_3$ 中高的相对比例说明此作用是相当重要的. 与 $LnNi_2B_2C$ 族相比，三维化合物的低 T_c 与常规的超导起源成了对照。

10.8.4　MgB_2 超导体

最近发现的中等温度(T_c=39K)超导体 MgB_2 具有相当重要的理论和实践意义[156]. 理论研究表明该材料是具有很强的电子-声子耦合的声子媒介的超导体[157]. 理论计算和实验测量表明 MgB_2 超导体具有两个超导能隙，这是这类超导体具有 39 K 临界温度的根源. 图 10-8-2 给出了 MgB_2 超导体的晶体结构. MgB_2 是由 B 的六角平面为 Mg 原子平面分隔，Mg 原子处于上下 B 六面体的中心构成的. 该结构类似于石墨结构，每个碳原子有四个价电子，每个碳原子与其他三个键合，占有了所有的平面键合态(σ键)，其余的电子在平面的上下轨道运动形成π带. B 原子的价电子比碳的少，因而不是所有的σ键被占满. 说明平面的结构振动更强烈，形成强的电子对. 大多数的超导体只有一个能隙，该材料在费米面具有两个杂化带，即σ带和π带[158]. σ带和π带的相互作用对费米面产生贡献[159]. 其相互作用的微观机制由 SSH(Su-Schrieffer-Heeger)模型进行描述，即电子-声子相互作用是由于硼离子沿键间振动引起的跳跃调制的结果[160，161]. 角分辨发射光谱直接观察到 MgB_2 具有两个能隙，具有共同的临界温度[162]. 在低于和高于 T_c 温度(17 K 和 45 K)下，σ带具有能隙 6~7 meV，π带具有能隙 1~2 meV. 由于 MgB_2 的超导性本质上是体块的，σ带是起主导作用. 理论上也预言 MgB_2 的能隙超过一个.

计算表明最强的耦合是近布里渊区中心平面内和 B 原子的振动有关的光学声子 E_{2g} [160,163,164]. 该声子是非谐的，归于它和费米面附近的部分占有平面 B 的σ带产生强烈的耦合[164]. 按照不同的计算方法,E_{2g} 声子的频率范围: 460~660 cm^{-1}. 中子散射测定了 MgB_2 的态密度，然而没有测到 E_{2g} 声子. 拉曼散射测量到 E_{2g} 模，是一个中心频率在 580 cm^{-1}(72 meV)附近的宽峰，和理论计算的结果吻合[165]. 输运性质、磁化率、比热测量表明 MgB_2 超导体具有大的同位数效应，这和电子-声子主宰的超导材料的这一特性相吻合[166].

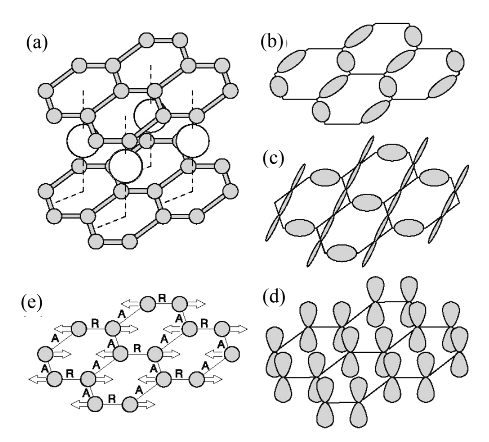


图 10-8-2　MgB_2 超导体的晶体结构，费米能级的电子态和 B 原子的振动模. (a)MgB_2 的晶体结构，B 原子形成蜂窝状平面，Mg 原子占据 B 平面中间六面体的中心位置；(b)和(c)是由 B 的 P_{xy} 轨道得到的在费米能级的σ 键合态，(d)由 B 的 P_z 轨道得出的在费米能级的π键合态，(e)B 原子的振动模，它与σ键合电子态在费米能级强烈耦合. 当 B 原子沿着箭头方向运动，键缩短，以"A"表示，吸引电子；而键拉长时，以"R"表示，对电子推斥. σ键合电子态(b，c)与振动模产生强烈的耦合，这是因为它们主要处在模的吸引或者推斥键合状态. π键合态不与该模强烈耦合[156].

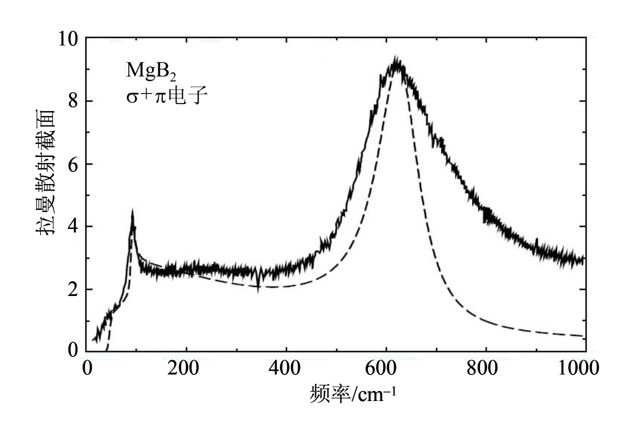


图 10-8-3　MgB_2 超导体 E_{2g} 模的拉曼散射截面，实线是实验测量值，虚线是理论计算值[168].

MgB_2 超导体的拉曼散射截面和频率的依赖关系示于图 10-8-3. 图中实线代表实验测量的结果[167]，虚线代表理论计算的结果. 在频率较低时两者吻合较好. 在较高频段的差异归于声子的加宽和电子-声子的耦合，另外声子的非谐性以及计算中假定态密度是常数也是造成吻合不好的原因. 理论上计算得到超导诱发的声子硬化为 5 cm^{-1}，比实验值 7~10 cm^{-1} 要小[167].

图 10-8-4 (a)给出了压力下 MgB_2 超导体的拉曼光谱. 样品是微米尺度的晶粒，

通过微拉曼测量得到的图谱. 随压力的升高拉曼谱线的频率增加，拉曼线形没有发生变化. 三条谱线的低频部分出现非饱和的背景分量，与高温超导体的电子散射背景具有类似性. 图 10-8-4(b)是将测量的数据拟合一个线性背景和高斯峰的结果，压力的依赖关系在所测精度内呈线性关系，插图中阻尼的压力关系也呈线性关系. 群论分析 MgB_2(空间群 $P6/mmm$，Z=1)具有如下布里渊区中心光学声子: $B_{1g}+E_{2g}+A_{2u}+E_{2u}$，其中只有 E_{2g} 模是拉曼活性的，所有的拉曼测量只测到这个声子模，测量到它相当宽的反常线宽(半高宽 FWHM=300 cm^{-1})，这是强的电子-声子相互作用的结果[165]. 理论计算表明 E_{2g} 模和电子激发强烈耦合[164]，上述压力有关的拉曼谱形与理论计算的结果吻合得相当好.

最近拉曼测量发现 E_{2g} 模从 MgB_2 的 620 cm^{-1} 硬化至 C 替代的 $MgB_{2-x}C_x$ (x=0.2) 的 775 cm^{-1}，线宽相应从 220 cm^{-1} 增加到 286 cm^{-1} (x=0.1)，又降为 167 cm^{-1} (x=0.2)，电子-声子耦合强度在 $x<0.1$ 时较大，当 $x>0.1$ 时快速下降[170]. 温度有关的磁化和比热测量发现了 B 的同位数效应，$Mg^{11}B_2$ 和 $Mg^{10}B_2$ 的 T_c 相差 1.0 K[$T_c(^{10}B)$ = 40.2 K]，这和电子-声子相互作用的 BCS 理论是一致的[166].

MgB_2 超导体在实际应用中引入内部结构缺陷能够改进其性能，比如医疗应用的核磁共振图像扫描仪方面，如果超导材料包含适当的杂质或者缺陷，能够钉扎磁通，提高超导性能. 最近发现 MgB_2 薄膜的 B 位置掺碳，H_{c2} 超过 50 T，MgB_2 掺 SiC，TiB_2，或者 $MgSi_2$，10 K 下临界电流 J_c 达到 10^6 A/cm^2. 计算表明最强的耦合是近布里渊区中心平面光学声子和 B 原子振动的耦合[160].

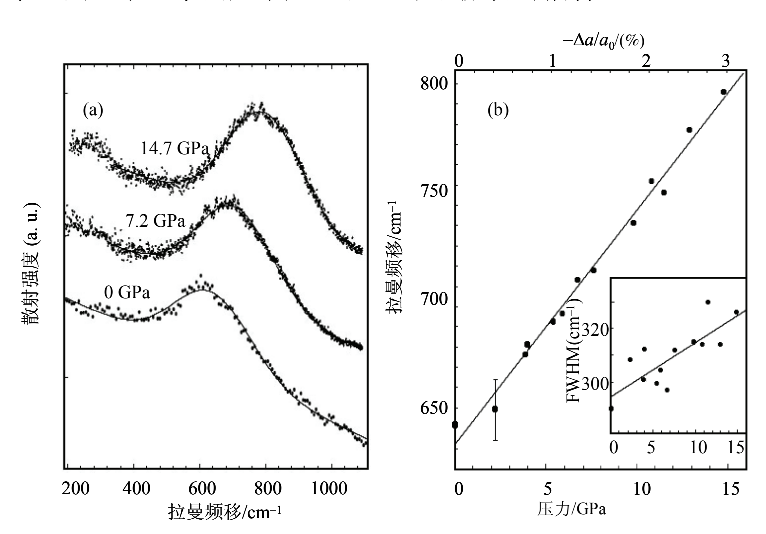


图 10-8-4　(a)MgB_2 超导体压力下的拉曼光谱，圆点是实验测量结果，实线拟合了唯象理论，激发波长 514.5 nm，(b)MgB_2 超导体拉曼频率的压力依赖关系和晶格常量 a 的相对压缩关系: 圆点为测量值，实线是线性拟合结果，插图给出了半高宽(FWHM)的压力关系，实线是由线性拟合得到的[169].

参 考 文 献

[1] Onnes H K. Leiden Comm，1911，120b，122b，124c

[2] Meissner W，Ochsenfeld R. Naturwissenchaften，1933，21: 787

[3] Bardeen J，Cooper L N，Schrieffer J R. Phys Rev，1957，108: 1175

[4] Josephson B D. Britannica.com.

[5] Bednorz J，Muller K. Zeitschrift fur Physik B，1986，64: 189

[6] Schilling A，Cantoni M，Guo J D，Ott H R. Nature，1993，363: 56

[7] Chu C W，Gao L，Chen F，Huang Z J，Meng R L，Xue Y Y. Nature，1993，365: 323

[8] Gao L，Xue Y Y，Chen F，Xiong Q，Meng R L，Ramirez D，Chu C W，Eggert J H，Mao H K. Phys. Rev B，1994，50: 4260

[9] Rosseinsky M J，Ramirez A P，Glarum S H，Murphy D W，Haddon R C，Hebard A F，Palstra T T M，Kortan A R，Zahurak S M，Makhija A V. Phys Rev Lett，1991，66: 2830

[10] Hebard A H，Rosseinsky M J，Haddon R C，Murphy D W，Glarum S H，Palstra T T M，Ramirez A P，Kortan A R. Nature，1991，352: 222

[11] Reich S，Tsabba Y. High-T_c Update (E-Mail Version). Vol. 13，No. 15 Aug. 1，1999

[12] He T，Huang Q，Ramirez A P，Wang Y，Regan K. A，Rogado N，Hayward M A，Haas M K，Slusky J S，Inumara K，Zandbergen H W，Ong N P，CAVA R J. Nature，2001，411: 54

[13] Souma S，et al. Nature，2003，423: 65

[14] Guptal R，Anerella M，Cozzolino J，Escallier J，Ganetis G，Ghosh A，Harrison M，Jain A，Marone A，Muratore J，Parker B，Sampson W，Wanderer P，The 17th International Conference on Magnet Technology (MT-17) at Geneva，Switzerland，September 24-28，2001.

[15] Daunt J G，Mendelssohn K. Proc Roy Soc A(London)，1946，185: 225

[16] Corak W S，Goodmen B B，Satterthwaite C B，Wexler A. Phys Rev，1954，96: 1442；

[17] Corak W S，Goodmen B B，Satterthwaite C B，Wexler A. Phys Rev，1956，102: 656

[18] London F，London H. Proc Roy Soc A (London)，1935，149: 71

[19] Pippard A B. Proc Roy Soc A，1953，216: 547

[20] Perrin A，Pena O，Perrin C，Li Z，Sergent M. J Phys France，1989，49: 301

[21] Hazen R. Scientific American, 1988，258: 74

[22] Werder D J，Chen C H，Jin S，Sherwood R C. J Mater Res，1989，4: 741

[23] Akimitsu J，Yamazaki A，Sawa H，Fujiki H. Jpn Appl Phys，1987，26: L2080

[24] Weill F，Darriet B，Ducau M，Darriet J，Etourneau J. Solid State Commun，1991，77: 679

[25] Maeda A，Yabe T，Takebayashi S，Hase M，Uchinokura K. Phys Rev B，1990，41: 4112

[26] Pierre L，Schneck J，Morin D，Toledano J C，Primot J，Daguet C，Savary H. J Appl Phys，1990，68: 2296

[27] Sunshine S A，Siegrist T，Schneemeyer L F，Murphy D W，Cava R J，Battlog B，Van Dover R B，Flemings R M，Glarum S H，Nakahara S，Farrow R，Krajewski J J，Zahurak S M，Waszczak J V，Marshall J H，Marsh P，Rupp L W，Peck W F. Phys Rev B，1989，38: 893

[28] Von Schnering H G，Walz L，Schwartz M，Becker W，Hartweg M，Popp T，Hetlich B，Muller P，Kampf G. Angew Chem Int Ed Engl，1988，27: 574

[29] Bordet P，Capponi J J，Chaillout C，Chenavas J，Hewat A W，Hewat E，Hodeau J L，Marezio M，Thlence J L，Tranqui D，Physica C，1988，156: 189

[30] Cava P J，Battlog B，Krajewski J J，Rupp L W，Schneemeyer L F，Siegrist T，Van Dover R B，Marsh P，Peck W F，Callagher P K，Gharum S H，Marshall J H，Farrow R C，Waszczak J V，Hull R，Trevor P. Nature，1988，336: 211

[31] Morosin B，Ginsley D S，Venturini E L，Baughman R J，Tigges C P. Physica C，1991，172: 413

[32] Hazen R M，Finger L W，Angel R J，Prewitt C T，Ross N L，Hadidiacos C G，Heaney P J，Veblen D R ，Sheng Z Z，El Ali A，Hermann A M. Phys Rev Lett，1988，60: 1657

[33] Torardin C C，Subramanian M A，Calabrase J C，Gopalakrishnan J，McCarron E M，Morrissey，Askew T R，Flippen R B，Chowdry U，Sleight A W. Science，1988，240: 631

[34] Parkin S S P，Lee V Y，Engler E M，Nazzal A I，Huangt T C，Gorman G，Savoy R，Beyers R. Phys Rev Lett，1988，60: 2539

[35] Shao H M，Zhou K，Rui Y，Shen J C，Xu X N，Ji H L，Yao X X，Shen L J，Wu Z，Li Z J，Zhang G N，Che G C，Zhao Z X. Solid State Communs，1994，92: 595

[36] Meng R L，Beauvais L，Zhang X N，Huang Z J，Sun Y Y，Xue Y Y，Chu C W，Physica C，1993，216: 21

[37] Hunter B A，Jorgensen J D，Wagner J L，Raedelli P G，Hinks D G，Shaked H，Hitterman R L，VonDreele R B. Physica C，1994，221: 1

[38] Wilson E B ，Decius J C ，Cross P C. Molecular Vibration. New York: McGraw-Hill ，1955

[39] Shimanouchi T ，Tsuboi M ，Miyazawa T. J Chem Phys ，1961 ，35: 1597

[40] Faulques E，Wallnofer W，Kuzmany H. J Chem Phys，1989，90: 7585

[41] Bates F E. Phys Rev B ，1989 ，39: 322

[42] Prade J ，Kulkarni A D ，de Wette F W ，Schroder U ，Kress W ，Cardona M ，Reiger R ，Schroder U.Solid State Communs ，1987 ，64: 1267

[43] Kress W ，Schroder U ，Prade J ，Kulkarni A D ，de Wette F W. Phys Rev B ，1988 ，38: 2906

[44] Prade J ，Kulkarni A D ，de Wette F W ，Schroder U ，Kress W. Phys Rev B ，1989 ，39: 2771

[45] Cohen R E，Pickett W E，Krakauer H. Phys Rev Lett，1989，62: 831

[46] Cohen R E，Pickett W E，Krakauer H. Phys Rev Lett，1990，64: 2575

[47] Kulakovskii V D，Misochko O V，Timofeev V B，Emel’chenko G A，Tatarchenko V A. JETP Lett，1988，46: 580

[48] Mascarenhas A，Katayama-Yoshida H，Pankove J，Deb S K. Phys Rev B，1989，39: 4699

[49] Burns G，Dacol F H，Holtzberg F，Kaiser D L. Solid State Communs，1988，66: 217

[50] Bhadra R T，Brun T O，Beno M A，Dabrowski B，Hinks D G，Liu J Z，Jorgensen J D，Nowicki L J，Paulikas A P，Schuller I K，Segre C U，Soderholm L，Veal B，Wang H H，Williams J ，Zhang K，Grimsditch M. Phys Rev B，1988，37: 5142

[51] Liu R，Thomsen C，Kress W，Cardona M，Gegenheimer B，de Wette F W，Kulkarni A D，Schroder U. Phys Rev B，1988，37: 7971

[52] McCarty K F，Liu J Z，Shelton R N，Radousky H B. Phys Rev B，1990，41: 8792

[53] Heyen E T，Liu R，Thomsen C，Kremer R，Cardona M. Phys Rev B，1990，41: 11058

[54] Cardona M，Genzel L，Liu R，Wittlin A，Mattausch H J，Garcia-Alvarado F，Garcia-Gonzales E. Solid State Communs，1987，64: 727

[55] Krol D M，Stavola M，Weber W，Schneemeyer，Waszczak J V，Zahurak S M，Kosinki S G. Phys Rev B，1987，36: 8325

[56] Kourouklis G A ，Jayaraman A ，Batlog B ，Cava R J ，Stavola M ，Krol D M ，Rietmann E A ，Schneemeyer L F. Phys Rev B ，1987 ，36: 8320

[57] Thomsen C，Cardona M，Gegenheimer B，Liu R，Simon R. Phys Rev B，1988，37: 9860

[58] Thomsen C，Cardona M，Kress K，Liu R，Genzel L，Bauer M，Schonherr E，Schroder U. Solid State Communs，1988，65: 1139

[59] Thomsen C，Liu R，Wittlin A，Genzel L，Cardona M，Konig W，Cabanas M V，Garcia F. Solid State Communs，1988，65: 219

[60] Zhang S L，Zhou H T，Meng W，Xie D E，Zhang W B，Wen Q Z，Li C Y. Solid State Communs，1988，66: 657

[61] Feile R. Lattice Vibrationa in High-Tc Superconductors: Optical Spectroscopy and Lattice Dynamics. Physica C，1989，159: 1
[62] Krillov D，Bozovic I，Geballe T H，Kapitulnik A，Mitzi D B. Phys Rev B，1988，38: 11955
[63] Krillov D，Collman J P，McDevitt J T，Yee G T，Holcomb M J，Bozovic I. Phys Rev B，1988，37: 3660
[64] Kuzmany H，Matus M，Faulques E，Pekker S，Hutiray G，Zsoldos E，Mihaly L. Solid State Communs，1988，65: 1343
[65] Macfarlane R M，Rosen H，Engler E M，Jacowitz R D，Lee V Y. Phys Rev B，1988，38: 284
[66] Macfarlane R M，Rosen H，Seki H. Solid State Communs，1988，65: 831
[67] Stavola M，Krol D M，Weber W，Sunshine S A，Jayaraman A，Kourouklis G A，Cava R J，Rietman E A. Phys Rev B，1987，36: 850
[68] Hangyo M，Nakashima S，Mizoguchi K，Fujii A，Mitsuishi A，Yotsuya T. Solid State Communs，1988，65: 835
[69] Syassen K，Hanfland M，Strossner K，Holtz M，Kress W，Cardona M，Schroder U，Prade J，Kulkarni A D，de Wette F W. Physica C，1988，153-155: 264
[70] Osada M，Kakihana M，Käll M，Börjesson L. Appl Phys Lett，2002，81: 4988
[71] Tallon J L，Bernhard C，Shaked H，Hitterman R L，Jorgensen J D. Phys Rev B，1995，51: 12911
[72] Sugai S，Suzuki H，Takayanagi Y，Hosokawa T，Hayamizu N. Phys Rev B，2003，68: 184504
[73] Moodenbaugh A R，Xu Y W，Suenaga M，Folkerts T J，Shelton R N. Phys Rev B，1988，38: 4596
[74] Kumagai K，Nakamura Y，Watanabe I，Nakamichi Y，Nakajima H. J Magn Magn Mater，1988，76/77: 601
[75] Tranquada J M，Sternlieb B J，Axe J D，Nakamura Y，Uchida S. Nature，1995，375: 561
[76] Schrieffer J R. J Korean Phys Soc，1997，31: 1
[77] Uchida S. Physica C，1997，282–7: 12
[78] Xiang X D，Vareka W A，Zettle A，Corkill J L，Cohen M L，Kijima N，Gronsky R. Phys Rev Lett，1992，68: 530
[79] Wheatly J M，Hsu T C，Anderson P W. Nature，1988，333: 121
[80] Song Y S，Ha Y S，Whang C S，Park Y W，Itoh M，Kang S G，Hwang S J and Choy J H.Superconducting Materials. Paris: IITT International，1993: 323
[81] Bae M K，Kim M S，Lee S I，Park N-G，Hwang S-J，Kim D-H，Choy J-H. Phys Rev B，1996，53: 416
[82] Kim G T，Leey J H，Parky Y W，Choyz J H，Hwangz S J. Supercond Sci Technol，1998，11: 133
[83] Shi D L. Phys Rev B，1989，39: 4299
[84] Zhang M S，Chen Q，Sun D K，Ji R F，Qin Z H，Yu Z，Scott J F. Solid State Communs，1988，65: 487
[85] Zhang M S，Yin Z，Hu G J，Chen Q. Phys Rev B，1990，41: 2003
[86] Zhang M S，Chen Q，Hu G J，Scott J F. Phase Transitions，1990，22: 151
[87] Rebane L A，Fimberg T A，Fefer E M，Blumberg G E，Joon E R. Solid State Commun，1988，65: 1535
[88] Loo B H，Burns D H，Rolin T D. Mod Phys Lett B，1989，3: 271
[89] Beyers R，Lim G，Engler E M，Savoy R J，Shaw T M，Dinger T R，Gallagher W J，Sandstrom R L. Appl Phys Lett，1987，50: 918
[90] Fossheim K，Nes O M，Lagreid T，Darlington C N N，O'Connor D A，Gough C E. Proc of the Adriatico Res Conf，Trieste，1988
[91] Ma R Z，et al. High Tc Superconductors，1988，3: 7
[92] Cannelli G，et al. Europ Phys Lett，1988，15: 271
[93] Toulouse J，Wang X M，Hong D J L. Phys Rev B，1988，38: 7077
[94] Wang Y N，Shen H M，Zhu J S，Xu Z R，Gu M，Ni Z M，Zhang Z F. J Phys C，1987，20: L665
[95] Murek U，Kenlerz K，Rohler J. Physica C，1988，153: 270
[96] Kurtz S K，Cross L E，Setter N，Knight D，Bhalla A，Cao W W，Lawless W N. Mater Lett，1988，6: 317
[97] Ledbetter H M，Kim S A. Phys Rev B，1988，38: 11857
[98] Scott J F. Phase Transitions，1990，22: 69

[99]　He Y，Xiang J，Wang X，He A，Zhang J，Chang F. Phys Rev B，1989，40: 7384
[100]　Ha Y S，Park Y W，Yom S S，Park J K，Kim S T，Kim D L，Ri H C，Kim Y S. Synth Met，1995，71: 1535
[101]　Tholence J L，Souletie B，Laborde O，Caponi J J，Chaillout C，Marezio M. Phys Lett A，1994，184: 215
[102]　Yang D Y，Li J Q，Li F H，Zhou Y Q，Chen L Q，Huang Y Z，Ran Z Y，Zhao Z X. Supercon Sci & Tech，1988，1: 100
[103]　Shen Z X，Dessaul D S. Physics Reports，1995，253: 1
[104]　Loeser A G，et al. Science，1996，273: 325
[105]　Ding H，et al. Nature，1996，382: 51
[106]　Renner Ch, Revaz B, Genoud J Y, Kadowak K, Fischer ϕ. Phys Rev Lett, 1998, 80: 150
[107]　Shen Z X, Dessau D S, Wells B O, King D M, Spicer W E, Arko A J, Marshall D S, Lombardo L W, Kapitulnik A，Dickinson P，Doniach S，DiCarlo H，Loeser T，Park C H. Phys Rev Lett，1993，70: 1553
[108]　Kelley R J，Ma J，Margaritondo G，Onellion M.，Phys Rev Lett，1993，71: 4051.
[109]　Heynen E T，Cardona M，Karpinski J，Kaldis E，Rusiecki S. Phys Rev B，1991，43: 12 958
[110]　Kendizora C，Kelley R J，Onellion M. Phys Rev Lett，1996，77: 727
[111]　Martin A A，Sanjurjo J A，Hewitt K C，Wang X Z，Lee M J G. Phys Rev B，1997，56: 8426
[112]　Hadjiev V G，Zhou X J，Strohm T，Cardona M，Lin Q M，Chu C W. Phys Rev B，1998，58: 1043
[113]　Bonn D A，Greedan J E，Stager C V，Timusk T，Doss M G，Herr S L，Kamaras K，Tanner D B. Phys Rev Lett，1987，58: 2249
[114]　Kirtley J R，Collins R T，Schlesinger Z，Gallagher W J，Sandstrom R L，Dinger T R，Chance D A. Phys Rev B，1987，35: 8846
[115]　Thomas G A，Ng H K，Millis A J，Bhatt R N，Cava R J，Rietman E A，Jr Johnson D W，Espinosa G P，Vandenberg J M. Phys Rev B，1987，36: 846
[116]　Kirtley J R，Tsuei C C，Park S I，Chi C C，Rozen J，Shafer M W. Phys Rev B，1987，35: 7216
[117]　Moreland J，Ekin J W，Goodrich L F，Capobiaco T E，Clark A F，Kwo J，Hong M，Liou S H. Phys Rev B，1987，35: 8856
[118]　Wittlin A，Liu R，Cardona M，Genzel L，Konig W，Cabanas M V，Garcia-Alvarado E. Solid State Communs，1987，64: 477
[119]　Cooper S L，Slakey F，Klein M V，Rice J P，Bukowski E D，Ginsberg D M. Phys Rev B，1988，38: 11934
[120]　Bobetic V M. Phys Rev A，1964，1535
[121]　Liu R，Klein M V，Han P D，Payne D A. Phys Rev B，1992，45: 7392
[122]　Bokholt M，Erie A，Splittgerber-Hünnekes P C，Güntherodt G. Solid State Communs，1990，74: 1107
[123]　Leach D H，Thomsen C，Cardona M. Solid State Communs，1993，88: 457
[124]　Liu R，Veal B W，Paulikas A P，Downey J W，Kostic P J，Flesher S，Welp U，Olson C G，Wu X，Arko A J，Joyce J. Phys Rev B，1992，46: 11056.
[125]　Menendez J，Cardona M. Phys Rev B，1984，29: 2051
[126]　Kendziora C，Rosenberg A. Phys Rev B，1995，52: 9867
[127]　Zeyher R，Zwicknagl G. Z Phys B，1990，78: 175
[128]　Nicol E J，Jiang C，Carbotte J P. Phys Rev B，1993，47: 8131
[129]　Devereaux T P. Phys Rev B，1994，50: 10 287
[130]　Burns G，Chandrashekhar G V，Dacol F H，Strobel P. Phys Rev B，1989，39: 775
[131]　Chen X K，Irwin J C，Trodahl H J，Kimura T，Kishio K. Phys Rev Lett，1994，73: 3290
[132]　Blumberg G，et al. Phys Rev B，1996，53: 11930
[133]　Blumberg G，et al. Science，1997，276: 1427
[134]　Rubhausen M，et al. Phys Rev B，1998，58: 3462
[135]　Lyons K B，et al. Phys Rev Lett，1988，60: 732
[136]　Varma C M，et al Phys Rev Lett，1989，63: 1996

[137] Devereaux T P，Kampf A P. Int J Mod Phys B，1997，11: 2093
[138] Jain K，Lai S，Klein M V. Phys Rev B，1976，13: 5448
[139] Klein M V，Dierker S B. Phys Rev B，1984，29: 4976
[140] Liu H L. Chin J Physics，2005，43: 592
[141] DeWilde Y，Miyakawa N，Guptasarma P，Iavarone M，Ozyuzer L，Zasadzinski J F，Romano P，Hinks D G，Kendziora C，Crabtree G W，Gray K E. Phys Rev Lett，1998，80: 153
[142] Norman M R，et al. Nature，1998，392: 157
[143] Miyakawa N. Guptasarma P，Zasadzinski J F，Hinks D G，Gray K E. Phys Rev Lett，1998，80: 157
[144] Liu H L，Blumberg G，Klein M V，Guptasarma P，Hinks D G. Phys Rev Lett，1999，82: 3524
[145] Urbach J S，Mitzi D B，Kapitulnik A，Wei J Y T，Morris D E. Phys Rev B，1989，39: 12391
[146] Krantz M C，Rosen H J，Wei J Y T，Morris D E. Phys Rev B，1989，40: 2635
[147] Sacuto A，Lebon A，Colson D，Bertinotti A，Marucco J F，Viallet V. Physica C，1996，259: 209
[148] Zhou X J，Cardona M，Chu C W，Lin Q M，Loureiro S M，Marezio M. Physica C，1996，270: 193
[149] Zhou X J，Cardona M，Colson D，Viallet V. Phys. Rev B，1997，55: 12770
[150] Shapiro S M，Shirane G，Axe J D. Phys Rev B，1975，12: 4899
[151] Takahashi H，et al. Physica C，1993，218: 1
[152] Novikov D L，Mryasov O N，Freeman A J. Physica C，1994，222: 38
[153] Yang I S，Shin H S，Lee H G，Jeon S J，Ahn H S，Yu J，Lee S，Lee S I，Hur N H. Phys Rev B，1995，51: 644
[154] Côté M，Jeffrey C, Grossman，Marvin L. Cohen，and Steven G. Louie. Phys Rev Lett，1998，81: 697
[155] Piskoti C，Yarger J，Zettl A. Nature，1998，393: 771
[156] Nagamatsu J，Nakagawa N，Muranaka T，Zenitani Y，Akimitsu J. Nature，2001，410: 63
[157] Kortus J，Mazin I I，Belashchenko K D，Antropov V P，Boyer L L. Cond Matt/0101446).
[158] Mazin I I，Antropov V P. Physica C，2003，385: 49
[159] Suhl H，Matthias B T，Walker L R. Phys Rev Lett，1959，3: 552
[160] Kong Y，Dolgov O V，Jepsen O，Andersen O K. Phys Rev B，2001，64: 020501(R)
[161] Liu A Y，Mazin I I，Kortus J. Phys Rev Lett，2001，87: 087005
[162] Choi H J，Roundy D，Sun H，Cohen M L，Louie S G. Nature，2002，418: 758
[163] An J M，Pickett W E. Cond-mat/0102391，2001，
[164] Yildirim T，et al. 2001，(Cond-mat/0103469)
[165] Bohen K P，Heid R，Renker B. 2001，(Cond-mat/0102468)
[166] Bud'ko S L，et al. Phys Rev Lett，2001，86: 1877
[167] Quilty J W，Lee S，Yamamoto A，Tajima S. Phys Rev Lett，2002，88: 87001
[168] Zeyher R. Cond-mat/0302215 V1，2003
[169] Goncharov A F，Struzhkin V V，Gregoryanz E，Hu J，Hemley R J，Mao H K，Lapertot G，Bud'ko S L，Canfield P C. Cond-mat/0104042，2001
[170] Sakuntala T，Bharathi A，De S K，Gayathri N，Sundar C S，Hariharan Y. J Phys Condens Matter，2005，17: 3285
[171] Scott J F，Zhang M S，Wang Y N. Spectroscopic Evidence for a D_{2h}-C_{2v} Phase Transition near 234 K in YBaCuO-family High T_c Materials: invited talk at March Meeting in The Amer Phys Soc，USA，March 1988
[172] 张树霖. 高温超导体的拉曼光谱研究. 光散射学报，1990，2: 8
[173] 张明生，尹真. 高 T_c 氧化物超导体的相变和结构不稳定性: 第六届全国光散射会议邀请报告(第六届全国光散射会议论文集)，中国黄山，1991

第 11 章　半导体材料的光散射

本章以光散射, 主要是拉曼散射研究半导体材料. 介绍半导体晶体的拉曼光谱，包括单晶硅，多晶硅，砷化镓，氮化镓，合金半导体，异质结界面振动等拉曼谱和色散关系; 自由载流子运动方程以及载流子浓度的拉曼光谱测量和研究; 纳米结构的半导体材料的拉曼散射研究，包括锗纳米晶拉曼谱，硅纳米线的光学声子限制效应，硅纳米晶的声学声子限制效应，砷化镓纳米线的拉曼光谱等; 半导体和金属界面声子的拉曼散射; 纳米结构的自旋反转拉曼散射和声学声子拉曼散射; 半导体微腔的拉曼散射和共振瑞利散射; 半导体超晶格和量子阱的拉曼散射，包括应变超晶格的拉曼散射和超晶格量子阱的共振拉曼散射. 有关本章的评述论文和专著见参考文献[2]，[47]，[72]，[87]，[150]，[152]，[159]，[164]~[166].

11.1　半导体晶体的拉曼光谱

11.1.1　单晶硅和多晶硅膜的拉曼光谱

图 11-1-1 是单晶硅(a)和多晶硅薄膜(b)的光学声子拉曼谱. 谱线(a)示出单晶硅的峰位 520 cm^{-1}，线宽Γ=3 cm^{-1}. 谱线(b)的多晶硅薄膜的中心频率ω_0=518.5 cm^{-1}，与单晶硅谱线的峰位相比向低波数频移了$\Delta\omega$=1.5 cm^{-1}. 这是由于应变和微晶效应引起的. 多晶硅薄膜的线宽变宽为 9 cm^{-1}, 线型呈不对称分布. 低能边和高能边谱线宽度的比值Γ_a/Γ_b=1.4. 对于单晶硅，线型呈对称分布，Γ_a/Γ_b=1. 由比值Γ_a/Γ_b 可知，比值大则多晶性的程度强. 图 11-1-2 给出了在蓝宝石上生长的硅膜的拉曼谱线. 由于蓝宝石和硅膜的晶格参量不同，前者比后者小，因而硅膜受到蓝宝石施加的压应力，硅膜的拉曼峰向高频移动，出现所谓的蓝移. 实际的压应力可以达到 7kbar. 反之当衬底向硅膜施加张应力时, 拉曼峰向低频方向移动, 出现红移. 因此从测量膜的拉曼频率比单晶的本征频率增加(蓝移)还是减少(红移)，可以判断膜受到来自衬底应力的类型，压应力还是张应力.

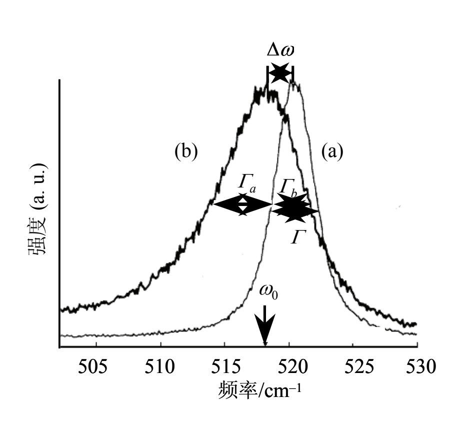


图 11-1-1　(a)单晶硅和(b)多晶硅薄膜的光学声子谱线[1].

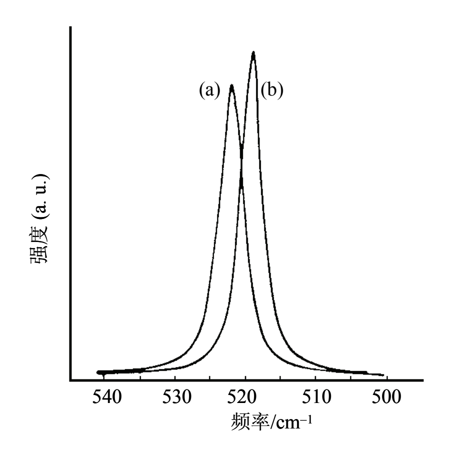


图 11-1-2　(a)蓝宝石上生长的硅膜和(b)硅单晶的拉曼谱线.

11.1.2　单晶硅和 GaAs 的色散曲线

图 11-1-3 示出了单晶硅沿[100]和[111]方向的色散曲线. 在布里渊区中心，单晶硅的一级拉曼散射峰位于 522 cm^{-1}，色散曲线说明，纵向和横向光学声子在 $q≈0$ 附近是简并的. 该峰具有洛伦兹线型，峰的半高宽等于 3 cm^{-1}. 图 11-1-4 是 GaAs 半导体单晶沿[100]和[111]方向的色散曲线. 可以看出在波矢等于 0 时，GaAs 半导体单晶的拉曼谱线上横向光学声子 TO 和纵向光学声子 LO 是分开的，TO 和 LO 的频率分别在 270 cm^{-1} 和 290 cm^{-1}. 比较图 11-1-3 Si 单晶的声子色散曲线，在 q=0 处，Si 的 TO 模和 LO 模是重叠的，因此我们在常规拉曼测量中得到的 Si 的 520 cm^{-1} 峰是 TO 和 LO 的混合模，只有选用偏振拉曼测量才能将 TO 和 LO 模区分开.

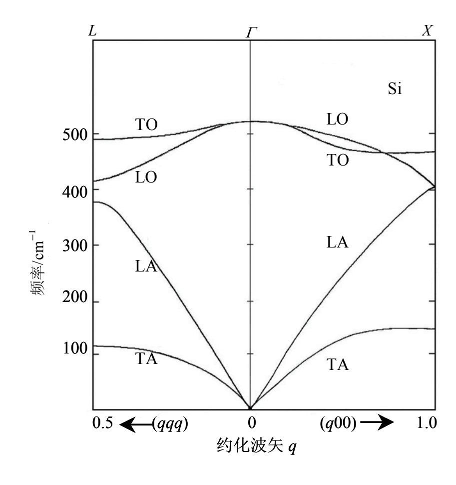


图 11-1-3　单晶硅沿[100]和[111]方向的声子色散曲线[2].

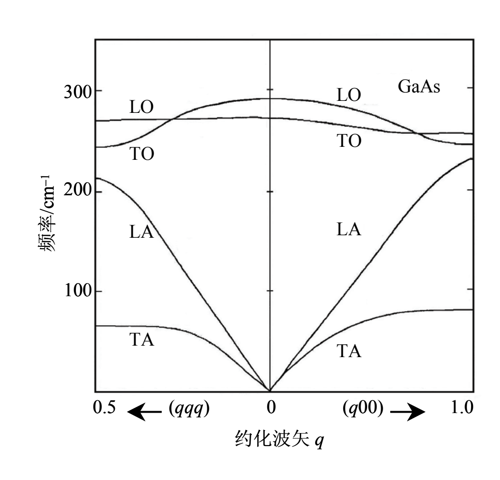


图 11-1-4　GaAs 单晶沿[100]和[111]方向的声子色散曲线[2].

11.1.3　GaN 掺杂半导体的拉曼光谱

宽带半导体材料 GaN 由于其在光电子和大功率电子方面的应用而受到人们的重视[3]. 控制 n 型和 p 型掺杂量对制备 III 族-N 为基的电子器件相当重要. 拉曼光谱适合于研究掺杂对 GaN 晶格动力学的影响. 图 11-1-5 给出了不同 Mg 掺杂浓度下 GaN 的低频和高频拉曼光谱. 相应的 Mg 掺杂浓度分别为 A(8×10^{19}cm^{-3}), B(1.2×10^{19}cm^{-3}), C(9×10^{18}cm^{-3}), D(6×10^{18}cm^{-3}). 从图(a)可以看出，除了 A_1(TO)和 A_1(LO)模，清楚地记录了五个拉曼模(136 cm^{-1}，262 cm^{-1}，320 cm^{-1}，595 cm^{-1}和 656 cm^{-1}). 320 cm^{-1}，595 cm^{-1}附近的宽带结构来自于无序激活的散射. 材料内部的缺陷对一级拉曼散射产生了 $q=0$ 的选择定则的弛豫. 事实上，随 Mg 浓度的增加，A_1(TO)模的强度增加. 这和离子注入 GaN 中出现在 300 cm^{-1} 的无序激活模相当吻合[4]. 656 cm^{-1} 被指认为 Mg 掺杂 GaN 的局域振动模(LVM).

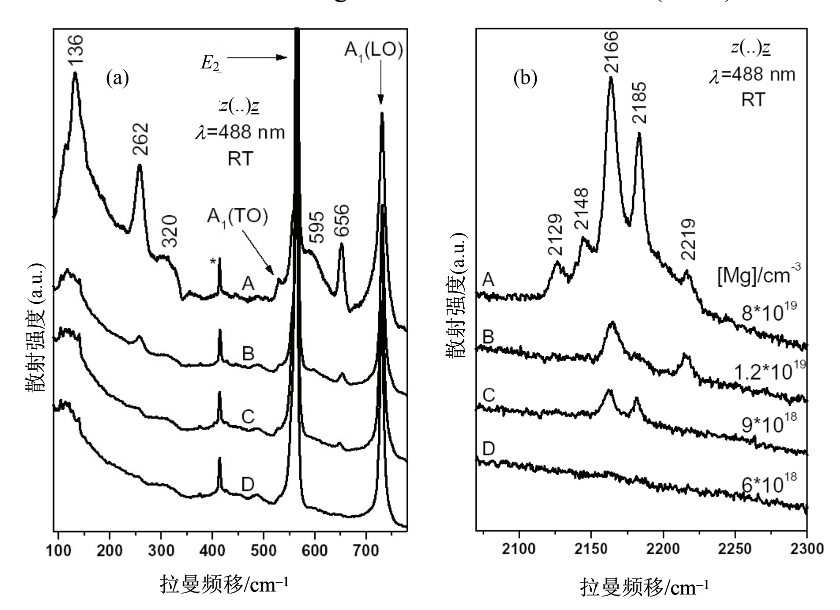


图 11-1-5　不同 Mg 掺杂浓度下(a)GaN 的低频拉曼光谱和(b)高频拉曼光谱[5].

Mg 局域模振动频率和 GaN 振动频率，Mg 局域振动和 GaN 振动的有效质量之间大致具有如下关系[5]：

$$\frac{\omega_{\mathrm{GaN}}}{\omega_{\mathrm{LVM}}}\approx\sqrt{\frac{\mu_{\mathrm{LVM}}}{\mu_{\mathrm{GaN}}}} \tag{11.1.1}$$

假定 Mg 占有 Ga 位置，$\omega_{\mathrm{GaN}}=E_1(\mathrm{TO})=560$ cm^{-1},则 N-Mg 振动频率为 640 cm^{-1}. 二级拉曼散射发现在 640~675 cm^{-1} 频率范围的分态密度相当低[6]，说明出现这样的

局域模是可能的. 同样在 260 cm^{-1} 以下的低频范围，分态密度相当低，136 cm^{-1} 和 262 cm^{-1} 模也属于和 Mg 浓度有关的低频局域模. 在图(b)曲线 A，出现一个新的 2129 cm^{-1} 模，它与 Mg 的浓度相关. 一定的 Mg 浓度下引起的高频局域模，它很可能由缺陷间接产生的，或者是由于费米能级的降低因此形成氢配合物的结果.

不同 Si 掺杂浓度下的 GaN 的拉曼光谱示于图 11-1-6. 从上面曲线到最下面曲线，Si 浓度从 2.6×10^{15} cm^{-3} 增加到 1.0×10^{20} cm^{-3}. 两个 Si 掺杂浓度为 10^{19} 和 10^{20} 的样品显示了 450 cm^{-1} 和 520 cm^{-1} 处的纵向声子等离子体(LLP^{+})模. 根据方程(11.2.5)和(11.2.6)计算得到相应的载流子浓度是 7.4×10^{19} cm^{-3} 和 1.0×10^{19} cm^{-3}. 650 cm^{-1} 附近的结构是在掺杂浓度极其高的情况下才出现[7]. 插图给出了霍耳和拉曼测量的载流子浓度随 Si 掺杂浓度的变化情况. 拉曼光谱测量载流子浓度的优点是非接触的，空间分辨率达到 1 μm.

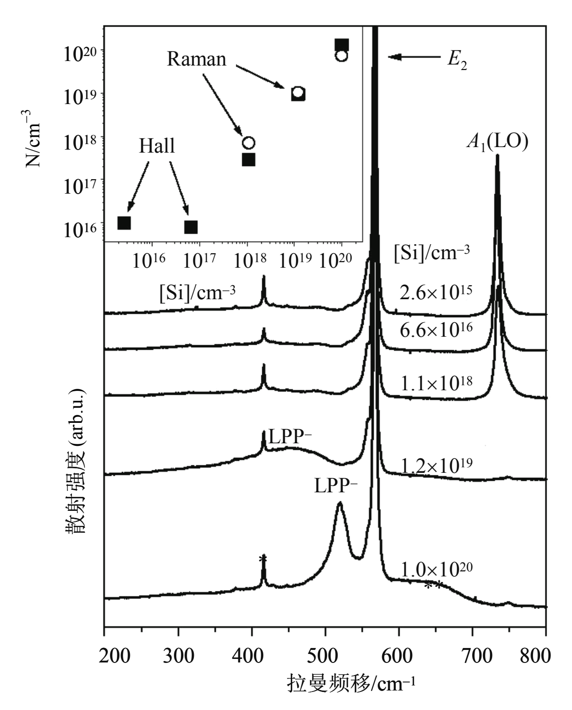


图 11-1-6　不同 Si 掺杂浓度下 GaN 的拉曼光谱，插图是霍耳系数和拉曼光谱测量不同 Si 浓度掺杂的 GaN 中的载流子浓度[5].

11.1.4　合金半导体振动谱和异质结界面振动拉曼谱

合金半导体 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 因成分无序引起的微观性质的变化而存在势起伏，晶体的平移不变性破缺，这是一个波矢有关的弛豫过程. 图 11-1-7 是 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 合金 x 值有关的拉曼频率的变化关系. 可以发现“双模”行为: LO_1，TO_1 是类 AlAs

纵向和横向光学声子，LO_2，TO_2 是类 GaAs 纵向和横向光学声子. 在其他的合金体系也发现了“双模”行为[8,9]. 由图 11-1-7 和图 11-1-8 可知，三元合金半导体中 LO 声子是不对称的，相对于声子频率的中心线左半边的半宽度大于右半边的半宽度，即 $\Gamma_a>\Gamma_b$，总的线宽比二元合金半导体的宽.

图 11-1-8 是 $Ga_{1-x}Al_xAs$/GaAs(100)异质结界面振动拉曼谱. 图中分别画出了 GaAs(100)和 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 合金在 x=0.3，0.5 和 0.9 时的拉曼谱线. 图中明显出现“双模”特性: LO_1 是类 AlAs 纵向光学声子，LO_2 是类 GaAs 纵向光学声子. 两者呈不对称线型分布，$\Gamma_a>\Gamma_b$. 它们同样可以用于非破坏性地估价成分 x. 随着 x 的增加，双模的频率分得越来越开. 当 x=0.9 时，在 LO_2 峰的低频变出现纵向声学声子 AL 峰，这是 As 原子围绕 Ga 原子在 Al 位置的运动产生的局域声子模. 三元合金系的声子加宽和不对称性由合金势起伏的微观性质诱发的 $q\approx0$ 波矢弛豫予以定量解释. 这里出现相干长度 L，在这样的关联长度上，材料在成分上是有序的.

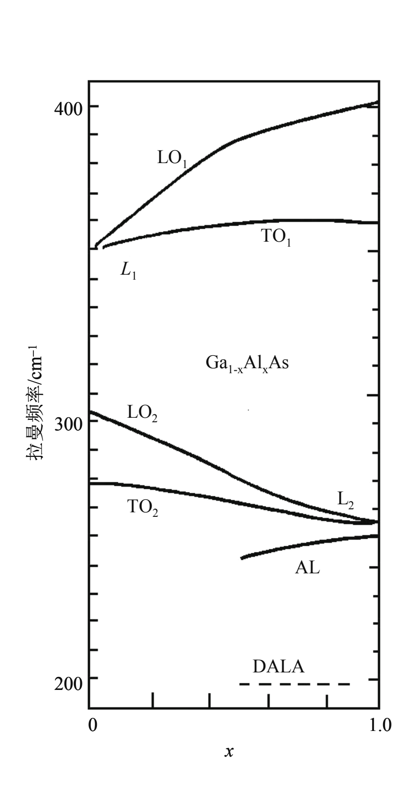


图 11-1-7　$Ga_{1-x}Al_xAs$ 不同 x 值下的拉曼声子频率[10].

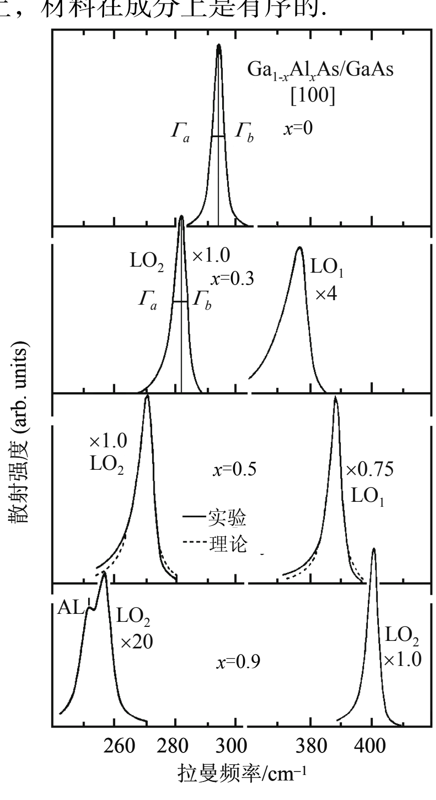


图 11-1-8　$Ga_{1-x}Al_xAs$/GaAs 几个不同 x 值下的拉曼谱[11].

对于图 11-1-8 x=0.5 的声子谱线中虚线是由如下的拉曼强度公式和色散关系计算得到的[12,13]，其中 LO_1 和 LO_2 的关联长度分别是 80Å 和 62Å.

$$I(\omega) \propto \int_{\text{BZ}} \exp(-q^2 d^2/8) \frac{\text{d}^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \tag{11.1.2}$$

$$\omega(q)^2 = A + \{A^2 - B[1 - \cos \pi q]\}^{1/2} \tag{11.1.3}$$

式中 q 是波矢($=2\pi/a$，a 是晶格常量)，Γ_0 是本征线宽，A 和 B 由相关材料的色散曲线估计得到.

11.2　自由载流子运动方程及其浓度的拉曼研究

11.2.1　自由载流子运动方程

自由载流子运动方程可以写为

$$m^* \ddot{x} + (m^*/\tau)\dot{x} = eE_0 \text{e}^{\text{i}\omega t} \tag{11.2.1}$$

其中 m^* 是自由载流子的有效质量，τ 是散射时间.

如果单位原胞中具有 n 个载流子，与自由载流子有关的极化可以表示为

$$P_{\text{f}} = n_{\text{ex}} = \frac{(ne^2/m^*)}{-\omega^2 + \text{i}\omega/\tau} E_0 \tag{11.2.2}$$

因而自由载流子对介电常量的贡献为

$$\varepsilon_{\text{f}} = -\frac{4\pi ne^2/m^*}{\omega(\omega - \text{i}/\tau)} \tag{11.2.3}$$

总的介电常量

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 - \text{i}\omega\Gamma} - \frac{\omega_{\text{p}}^2 \varepsilon_\infty}{\omega(\omega - \text{i}/\tau)} \tag{11.2.4}$$

式中ε_0 和ε_∞分别是静态和高频介电常量，Γ是线宽，ω_{p} 是等离子体频率，它们之间具有如下关系

$$\omega_{\text{p}}^2 = \frac{4\pi ne^2}{m^* \varepsilon_\infty} \tag{11.2.5}$$

如果忽略Γ和τ的贡献，对于 $q\approx 0$，则得到耦合纵向光学声子-等离子体子模

$$\omega_\pm^2 = \frac{1}{2}\{(\omega_{\text{LO}}^2 + \omega_{\text{p}}^2) \pm [(\omega_{\text{LO}}^2 + \omega_{\text{p}}^2) - 4\omega_{\text{p}}^2 \omega_{\text{TO}}^2]^{1/2}\} \tag{11.2.6}$$

对于等离子体频率更一般的表式为[14]

$$\omega_{\mathrm{p}}(n,q)^2=(4\pi ne^2/m^*\varepsilon_\infty)+\frac{3}{5}(qv_{\mathrm{F}})^2 \tag{11.2.7}$$

v_{F} 是传导费米速度，q 是元激发声子的波矢.

图 11-2-1 给出了 n 型 GaAs 半导体耦合纵向光学声子-等离子体子模ω_+和ω_-与载流子浓度之间的依赖关系. 其中ω_{LO}和ω_{TO}分别是体纵向光学声子和体横向光学声子. 该模能够用于测定离子型半导体，如闪锌矿半导体的自由载流子浓度 n. 对于 $n>10^{18}\mathrm{cm}^{-3}$，$\omega_+$支更适合于浓度 n 的测量，因为在这样的浓度下，ω_-支饱和地趋近于ω_{TO}；对于 $n<10^{18}\mathrm{cm}^{-3}$，$\omega_-$支更适合于浓度 n 的测量，因为这时ω_+支饱和地趋近于ω_{LO}. 但是对于 IV 族半导体如 Si，Ge，由于原胞不存在电偶极矩，不存在 LO 声子-等离子体模的耦合，因而方程(11.2.6)不能用于估计它们的载流子浓度.

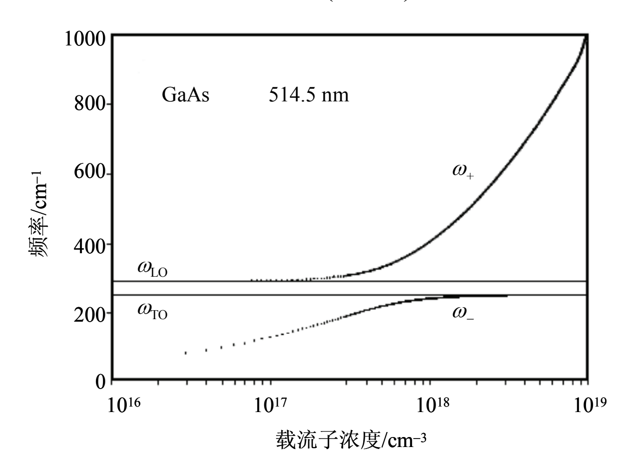


图 11-2-1　n 型砷化镓半导体耦合纵向光学声子−等离子体子模ω_+和ω_-与载流子浓度的依赖关系[15].

11.2.2　拉曼光谱测量载流子浓度

图 11-2-2 是氩离子激光器 514.5 nm 蓝光激发 GaAs(100)面在 $x(yz)\bar{x}$ 背散射组态下测量的拉曼光谱. 说明了不同载流子浓度下 LO 声子与耦合等离子体ω_+的耦合. 随着载流子浓度的升高，ω_+模的频率也升高，说明在载流子浓度超过 $10^{18}\ \mathrm{cm}^{-3}$ 时，ω_+支能够很好地测定载流子浓度. 这是因为在这样的浓度下费米能级足够高进入了导带，因而由于涉及式(11-2-5)所示的等离子频率ω_{p}，必须考虑导带有效质量的非抛物线性[15]. 也记录到了没有屏蔽的 292 cm^{-1} 的 LO 声子，这是因为 n-GaAs，包括其他 n 型半导体的耗尽区和费米能的钉扎有关. 当用 514.5 nm 激光束激发样品，它的贯穿深度在 1000Å 左右，因而拉曼取样包括了耗尽区和体块区，

没有屏蔽的 LO 声子模来源于不存在自由载流子的耗尽区，而ω_+和ω_-模则来自存在自由载流子的体块半导体材料. 从拉曼光谱估算载流子浓度时需注意入射激光的功率不能太高，否则由于光激发产生的载流子使得估算值出现大的不准确性.

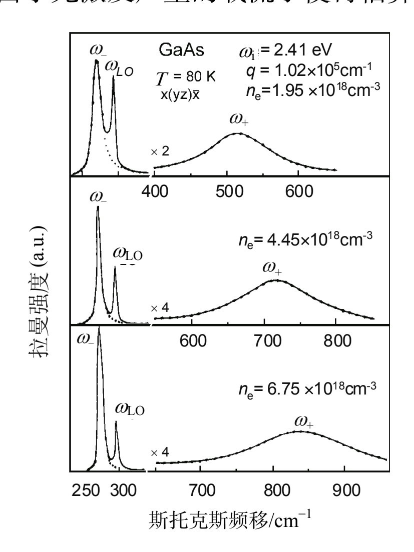


图 11-2-2　n 型砷化镓半导体在三个不同电子浓度下的拉曼光谱，测量是在(100)背散射下完成的[16].

11.3　纳米结构半导体的拉曼散射

11.3.1　Ge 纳米晶的拉曼光谱

图 11-3-1 给出了蓝宝石上生长的 Ge 纳米晶的拉曼光谱. 图 11-3-1(A)记录了 7~24 nm 的 Ge 纳米晶的粒度效应. 随着粒度的减小，15 nm 样品的谱线上开始出现谱肩，当粒度减小到 10 nm 时，谱肩发展呈一个明显的宽峰. 峰的频率向低端移动,峰的强度接近单晶 Ge 的本征峰强(图中以虚线表示的 *c*-Ge 峰). 粒度减小到 7 nm 时，谱肩形成的宽峰的强度超过了 Ge 单晶的本征峰强度，频率则越来越靠近非晶 Ge 的中心频率(图中显示了虚线代表的 *a*-Ge 的宽峰谱线). 说明当粒度在 10 nm 左右时(曲线 b)，出现非晶结构. 类似的情形当 Ge 和 Si 生长在玻璃衬底上也发现在 10 nm 的粒度下出现 Ge，Si 的非晶结构[17]. 这一粒度下的光学声子谱的宽化究竟来自纳米晶的表面还是由非晶成分引起的吸引了人们的兴趣. 研究发现，由于纳米晶中原子间相互作用的强度常数的弛豫，Ge 的表面出现表面光学声子[18]. 该声子只与纵向振动相关，与体 LO 声子间存在 3 cm^{-1}的频移. 另一方面纳米晶表面薄的非晶层致使表面 LO 声子相对于体 LO-TO 混合声子的固定频率产生大的频移. 在纳米晶中表面 LO 声子和体 LO 声子的振幅对拉曼散射的贡献均相当可

观，应该在偏振谱和退偏振谱上均观察到两个峰，然而由于纳米晶中的晶粒的杂乱取向而只出现一个峰. 说明该系统实际上成了一个平均了的各向同性系统.

图 11-3-1(B)记录了氪离子激光器 647 nm 激发下生长在 Si 衬底上的 Ge 纳米晶的拉曼光谱. 左边粒度有关的低频谱变化显示，随粒度的减小低频峰的中心频率向高频移动，这和小粒子下的频移、声速和粒度之间的关系 $\nu \approx v/(dc)$ (其中 v 是声速，d 是粒子的尺寸，c 是光速)是吻合的[19]. 实验上两类不同形状的粒子，球形和扭曲形粒子偏振拉曼测量区分了不同的振动类型，前者导致偏振散射，后者导致退偏振散射，它们的振动模频率的极大值分别为 $\nu_{\max}^{S}=0.7v_l/(dc)$ 和 $\nu_{\max}^{T}=0.85v_t/(dc)$，其中 v_l 和 v_t 分别是纳米晶中的纵向声速和横向声速[20].

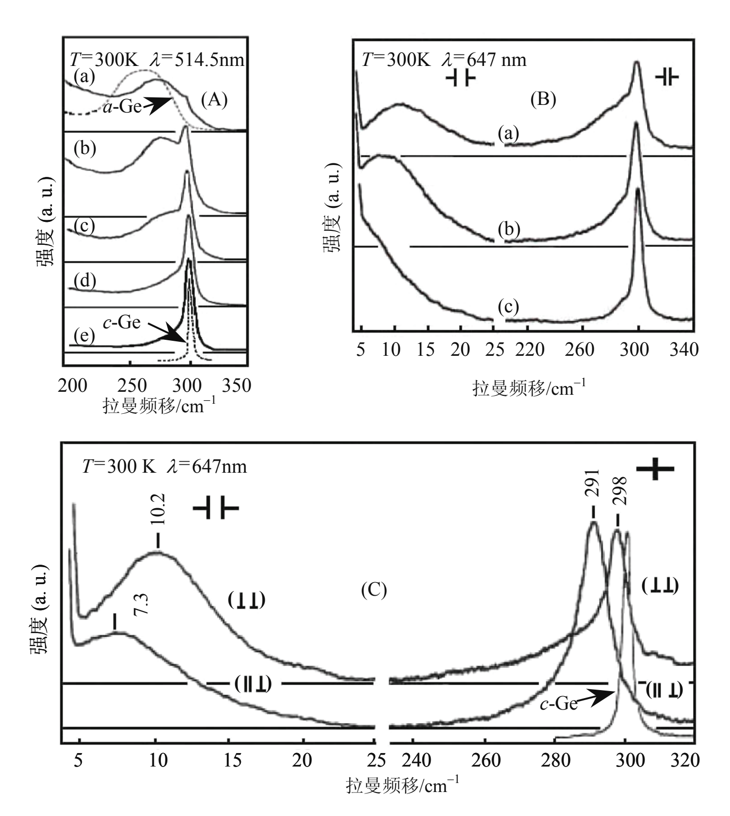


图 11-3-1　蓝宝石衬底上生长的 Ge 纳米晶的拉曼光谱. (A)Ge 纳米晶在不同粒度下的拉曼光谱: (a)7 nm(300℃)，(b)10 nm(350℃)，(c)15 nm(400℃)，(d)20 nm(450℃)，(e)24 nm (480 ℃)，括弧中的温度是 Ge 纳米晶的合成温度. 虚线表示 Ge 单晶(*c*-Ge)和非晶 Ge(*a*-Ge)的拉曼光谱[21]，(B)Si 衬底上生长的 Ge 纳米晶通过声学声子振动的拉曼光谱: (a)8 nm(320 ℃)，(b)11 nm(360℃)，(c)30 nm(500℃)，氪离子激光器的 647 nm 线作为激发波长，(C)熔融石英衬底上生长粒度为 13 nm(380℃)的 Ge 纳米晶的极化拉曼谱. 为方便比较，Ge 单晶(*c*-Ge)的 LO-TO 混合声子的拉曼谱线也示于图中[22].

分图(C)示出在熔融石英衬底上生长的粒度为 13 nm 的 Ge 纳米晶的极化拉曼谱. 图中出现两种偏振组态(⊥ ⊥)和(|| ⊥). 按照第 6 章拉曼散射偏振组态的介绍，括弧中左边参量表示入射光的偏振方向，括弧中右边参量表示散射光的偏振方向. (⊥ ⊥)组态被称为偏振组态，表示入射光和散射光的偏振方向均垂直于散射平面; (|| ⊥)组态被称为退偏振组态，表示入射光和散射光的偏振方向分别平行于散射平面和垂直于散射平面. 分图(C)的左边两条低频谱线中，(⊥ ⊥)偏振线的拉曼中心频率比(|| ⊥)退偏振线的中心频率高，说明该纳米晶样品存在两个振动模. 将这两个频率最大值代入上述 ν_{max}^{S} 和 ν_{max}^{T} 表式，得到比率 v_l/v_t=1.67±0.01. 声速在 Ge 的三个方向的平均，v_l=5.25×10^5 cm/s 和 v_t=3.25×10^5 cm/s 的比值等于 1.62，这个差值说明粒子的形状偏离了球形.

以上的讨论分析说明低频拉曼谱能够得到声学声子振动模的信息，纳米晶尺寸和形状的信息.

11.3.2 Si 纳米线的光学声子限制效应

拉曼散射适用于研究硅纳米线的长波长声子的声子限制效应[23~30]. 具体的处理技术是将 520 cm^{-1} 附近的拉曼谱带通过声子限制模型拟合不对称的线型[31,32]. 该效应的基本思想是，当纳米晶或者纳米线的线度 d~10 a(a 是晶格常量)时，限制的声子以一个体声子态的波包进行传播. 需要形成波包的体波矢 δq 的范围为 δq~1/d(d 是纳米线的直径). 当直径 d 趋于无限大时，不对称的线型回复到了波矢 q=0 的体块 Si 简并的 LO-TO 声子线型，即一级拉曼散射的对称洛伦兹线型.

纳米结构的制备中存在一个线度分布范围，往往采用如下的对数正规函数进行描述[33]:

$$F(d)=\frac{1}{\sigma}\exp[-\frac{(\log d-\log\bar{d})^2}{2\sigma^2}] \tag{11.3.1}$$

其中 d 是纳米线的直径，$\bar{d}$ 和 σ 分别是最可几纳米线直径和直径的分布宽度(半高宽 FWHM=$\sqrt{2}\,\sigma$).

纳米线中限制的声子的散射线型函数可以表示为[31,32,34]

$$I=A_0\int_0^{q_{\max}}\frac{|C(0,q_\perp)|^2}{[\omega-\omega_0(q_\perp)]^2+(\Gamma/2)^2}2\pi q_\perp \mathrm{d}q_\perp \tag{11.3.2}$$

式中被积函数没有出现具有频率 $\omega(q)$ 的无限晶体声子散射的拉曼矩阵元 $|M_q|$. 相当于 $|M_q|$ 和波矢 q 无关，因而并入了式(11.3.2)的强度因子 A_0 中. Γ 代表块体 Si 声子与光谱仪产生函数卷积的自然线宽，室温下 Si 声子的自然线宽约 4 cm^{-1}[31,35]. 系数 $C(0, q_\perp)$在无限的柱状纳米线可表示为[32]

$$|C(0,q_{\perp})|^2 \sim \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{q_{\perp}d}{\alpha}\right)^2\right] \tag{11.3.3}$$

式中 $q_{\perp}$是垂直于纳米线轴线的横向波矢，α是待定系数. 如表 11-3-1 所示，不同粒度不同形状的纳米晶(线)具有不同的α值.

表 11-3-1　不同形状纳米结构材料局域函数 exp[-($\alpha r/d$)]的声子限制参量α[34]

α	纳米结构类型	材料类型	平均直径 $\bar{d}$ /nm	参考文献
8.9	柱状	Si	10，15，21[b]	[26]
8.9	球状，柱状	nc-Si[a]，Si	10[b]	[32]
4.4	柱状	Si	10，15[b]	[25]
1.4	球状	nc-Si[a]	10[b]	[31]
8.9	柱状	Si	<20[b]	[36]
4.4	球状	nc-Si[a]	2.8~7[b]	[37]
8.9	柱状	Si	15[b]	[28]
10.4	柱状	Si	10[c]	[30]
4.4	柱状	Si	60[b]	[38]
6.3	柱状	Si	4~25[c]	[34]

注: [a]纳米晶材料，[b]由平均直径计算的线型，[c]线型计算中采用的直径分布.

Si 纳米线的拉曼谱带是建立在体块 Si 的光学声子色散是各向同性的基础上的. 色散关系具有形式$\omega(0，q_{\perp})=[A+B\cos(q_{\perp}a)]^{1/2}$，数值 $A(=1.714\times10^5\ \text{cm}^{-2})$和 $B(=1.0\times10^5\ \text{cm}^{-2})$ 是由中子散射对 TO 模测量得到的[39].

当考虑纳米线的线径分布时，计及对数正规函数贡献的情形下拉曼强度[30]

$$I(\omega,\bar{d}) = \int_0^{\infty} F(d) I(\omega,d)\mathrm{d}d \tag{11.3.4}$$

其中 $I(\omega, d)$是线径为 d 的单根纳米线的散射线型函数. 方程(11.3.4)实际上包含两个积分拟合拉曼谱带，一个是线径分布的积分，另一个是对于一定线径 d 的纳米线的横向的声子限制效应的积分.

图 13-3-2(A)给出了不同纳米尺寸下硅纳米线 520 cm^{-1} 附近的拉曼光谱. 随可几尺度的减小，520 cm^{-1} 一级拉曼带移向低频，线型呈不对称分布. 体块 Si 的 520 cm^{-1} 拉曼谱线(a)的线型属于 Voigt 函数，是高斯光谱仪函数(半高宽=1.5 cm^{-1})的卷积和洛伦兹拉曼线型. 显然按照方程(11.3.4)拟合实验测量的数据获得的实线与实验结果吻合得很好. 图 13-3-2(B)则比较了考虑线径分布情况下由方程(11.3.4)

计算得到的结果(实线)，以及不计及线径分布由方程(11.3.2)计算得到的结果(虚线). 显然前者与实验测量的结果(圆圈)更吻合.

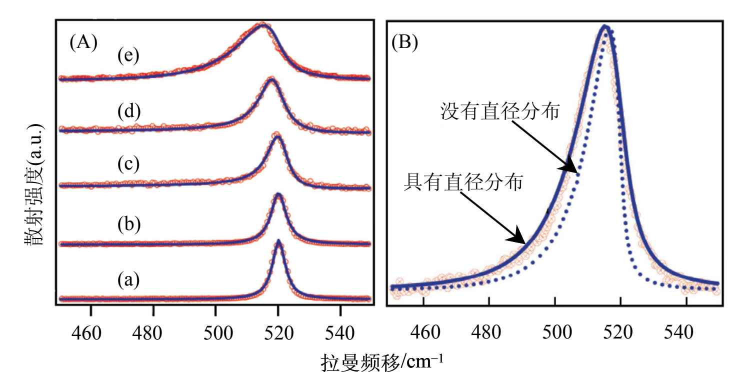


图 11-3-2　(A)不同尺寸下 Si 纳米线的拉曼光谱: (a)块体 Si，(b)d= 23.1±0.7 nm，α = 6.3±0.3，(c)d = 9.5±0.3 nm，α = 6.3±0.3，(d)d = 6.5±0.3 nm，α = 6.3±0.2，(e) d = 4.5±0.2 nm，α = 6.3±0.1，图中圆圈代表实验测量结果，实线是拟合纳米线的声子限制方程(11.3.4)的结果，(b)考虑线径分布和不考虑线径分布计算的拉曼谱线型，圆圈代表实验结果，最可几纳米线径等于 4.5 nm[29].

值得指出，Si 纳米线一级拉曼散射中出现的线型不对称性还涉及其他因素的影响，例如包覆在 Si 纳米线外面的 SiO_x 产生的压应变，激光通量不均匀加热诱发的线型不对称变化等[28,29].

11.3.3　Si 纳米晶的声学声子限制效应

Si 纳米结构的声学声子限制效应的研究对了解 Si 纳米结构中电子-声子的相互作用有着重要的意义[40]. 弹性球中的限制声学声子模具有两类，一类是球形(spheroidal)模，另一类是扭曲(torsional)模[41]. 这两类模的频率和颗粒中的声速呈正比，和颗粒的尺寸呈反比. 球形模通过量子数 $l \geqslant 0$ 予以表征; 扭曲模则由 $l \geqslant 1$ 表征. 从对称性考虑，拉曼活性模属于球形模，由 l=0，l=2 表征[42]. l=0 的模是纯在的具有球形对称的径向振动模，l=2 的模是四极的，产生部分的退偏振谱. 对于球形颗粒，退偏度估计等于 1/3[43].

图 11-3-3(a)和(b)分别示出了 Si 纳米晶的极化(偏振)和去极化(退偏振)拉曼光谱. 极化拉曼谱(a)中 5.5 nm Si 纳米晶的中心频率处于 20 cm^{-1}，当尺寸减小至 3.1 nm，中心频率增加至 32 cm^{-1}. 类似的结果也显示在去极化拉曼谱(b)上，然而在 3.1 nm 时，其频移小于极化谱时的结果，声学声子模在 4.7 nm 粒度下才观察到(5.5 nm 下没有出现). (c)给出了极化，去极化拉曼谱和粒径倒数的依赖关系. 黑的代表极化拉曼谱，圆圈代表去极化谱. 计算限制声子模的本征频率是在弹性球具有自由表面的假定的简化模型下进行的[41,45]. 由于 Si 具有弹性不对称性，计算中选取

了几个不同的方向[100]，[111]和[110]的声速. 声速是从弹性常量和材料的质量密度得到的. 弹性常量为: C_{11}=16.57 N/cm^2，C_{12}=6.39 N/cm^2，C_{44}=7.96×10^{10}N/cm^2，质量密度ρ=2332 kg/m^3 [46,47].

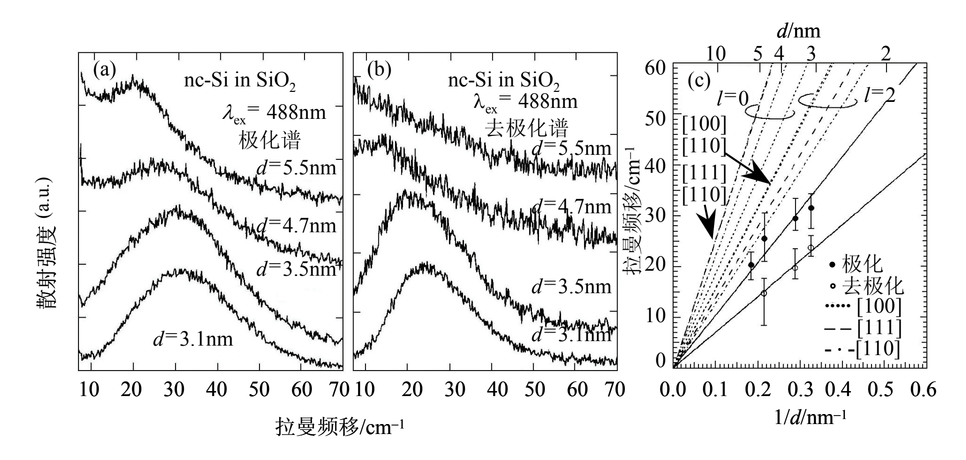


图 11-3-3　Si 纳米晶埋入 SiO_2 的(a)极化拉曼光谱，(b)去极化拉曼光谱，(c)黑点和圆圈分别代表极化拉曼光谱和去极化拉曼光谱中心频率与粒径的倒数的依赖关系，实线代表最小二乘法拟合的结果，点线、虚线和虚点线分别代表声速沿[100]，[111]和[110]方向限制的声学声子模(球形模 l=0 和 l=2)的理论计算结果[44].

图 11-3-3(c)中点线、虚线和虚点线分别代表声速沿[100]，[111]和[110]方向限制的声学声子模(球形模 $l = 0$ 和 $l = 2$)的理论计算结果. 即使考虑了各向异性计算的频率仍大于实验观察的频率,可能的原因是 Si 纳米晶外面的 SiO_x 母体引起限制声学声子的低频频移，如果母体的 Lame 常数λ，μ和质量密度ρ和纳米晶的相同时，表面模则软化和加宽[48,49].

表 11-3-2 给出一定声速(v_l 纵向声速，v_t 横向声速)下，计算的 Si 球形模($l = 0$ 和 $l = 2$)的本征频率ω_e. [110]声子支不简并，[100]和[111] TA 声子支是二度简并的.

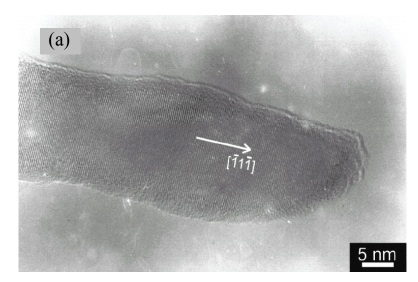
表 11-3-2　Si 球形模的声速和计算的本征频率

方向	v_l/(m/s)	v_t/(m/s)	$\omega_e(l = 0)$	$\omega_e(l = 2)$
[100]	8428	5841	3.1	2.6
[111]	9351	5092	4.9	2.6
[110]	9129	4672	5.3	2.6
		5841	3.7	2.6

11.3.4 GaAs 纳米线的拉曼光谱

基于直接带隙、高的电子迁移率的优异性质，近来 GaAs 纳米线的研究引起了人们的兴趣.制备 GaAs 纳米线的方法具有若干种: 激光辅助金属催化生长法[50]，纳米尺度多空模板法[51]，纳米尺度多空掩模法[52]，电子束蚀刻侧壁生长法[53]，氧化物辅助生长法[54]. 氧化物辅助生长法还用于生长硅 Si 纳米线和 Ge 纳米线[55~57].

GaAs纳米线的高分辨电子显微镜照片示于图 11-3-4(a). 可以看出纳米线的外层包裹了一层非晶材料，电子能量损失谱测量确认它是氧化镓(GaO_x)，厚度 2~10 nm. 里面是结晶 GaAs 厚度 10~120 nm. 图 11-3-4(b)记录了 GaAs 纳米线的拉曼光谱. 清楚地看到一级拉曼横向光学声子 TO 模和纵向光学声子 LO 模，它们的中心频率分别在 269 cm^{-1} 和 290 cm^{-1}. 比较体 TO 和 LO 声子，纳米线的 TO 和 LO 声子的线宽都加宽，LO 声子的中心频率红移了 40 cm^{-1}. 其原因不能以尺寸限制效应解释. 现在的 GaAs 纳米线的平均线度约 60 nm，超出限制效应的尺度; 即使出现限制效应, 40 cm^{-1} 的频移大大超出了限制效应产生的频移量. 可能的定性解释是由于 GaAs 纳米线中因晶格畸变残存的应力，这种畸变是在纳米线生长过程中或者生长后形成的, 归于内层 GaAs 晶体和外层 GaO_x 的热膨胀系数的差异的结果[54, 57].



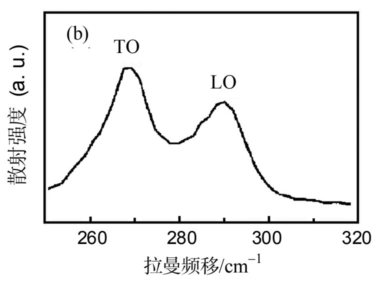


图 11-3-4 (a)GaAs 纳米线的高分辨电镜照片，生长方向沿 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 方向，(b) GaAs 纳米线的拉曼光谱[46].

11.4 半导体–金属界面声子的拉曼光谱

不少金属和半导体之间例如 As/Si(111)，Sb/InP(110)，Sb/GaAs(110)等出现强烈的混杂，形成突发界面. 在 InP(110)，GaAs(110)面上外延生长一个 Sb 单层的低能电子衍射(LEED)发现 Sb 呈锯齿型链沿 $(1\bar{1}0)$ 方向延伸，形成了一个截顶的衬底结构. 角分辨紫外光发射谱测量证实了这一结构[58~61]. 扫描隧道显微镜观察发现

Sb 生长的完整性对界面能带弯曲具有强烈的影响[62,63]. 激光拉曼散射测量和研究了 Sb/InP(110)系统的界面声子[64]. 图 11-4-1 给出了 InP(110)衬底上覆盖 Sb 的拉曼光谱. 图 11-4-1(a)是没有进行退火处理的 InP(110)/Sb 样品，Sb 层的厚度从 0.2 单层(ML)至一个单层下测量的拉曼谱线. 为比较起见也画出了 InP(110)衬底上没有覆盖 Sb(由 CF 表示清洁的衬底表面)的拉曼谱线. 可以看出清洁的表面只记录了两个拉曼峰: 一个是频率为 305 cm^{-1}(37.8 meV)的 InP 横向光学声子 TO 模，另一个是频率为 345 cm^{-1}(42.8 meV)的纵向光学声子 LO 模，另外还观察到一些弱的多声子结构. 当 InP(110)衬底上有 Sb 覆盖层，则出现 6 个新拉曼峰，它们属于界面声子峰. 图中以虚点线标出了这些峰的频率位置. 它们分别在 96 cm^{-1}，157 cm^{-1}，185 cm^{-1}，289 cm^{-1}，322 cm^{-1} 和 354 cm^{-1}. 随着 Sb 覆盖层厚度的增加(从 0.2 单层到一个单层)，界面峰的强度明显增加，其中三个低频峰 96 cm^{-1}，157 cm^{-1}，185 cm^{-1} 甚至比衬底的 TO 和 LO 峰更陡峭，它们的强度比 TO 模低，比 LO 模高. 图 11-4-1(b)是 Sb 覆盖层较厚，从一个单层到 14 个单层的 InP/Sb 系统较低频段的拉曼光谱. 随覆盖层厚度的增加，界面模的强度下降，表征 Sb 非晶性的 135 cm^{-1} 模逐渐变宽[65]，当 Sb 的厚度达到 13 ML 时出现了结晶 Sb 的两个振动模: 一个是二度简并的 E 模，另一个是 A_{1g} 模，说明 Sb 覆盖层完成了从非晶到多晶的相变[66]. 比较分图(b)中 11 ML 和 14 ML 两条谱线，发现两个界面声子峰(96 cm^{-1} 和 185 cm^{-1})一直到 Sb 结晶后仍然可见. 这两个峰随 Sb 层厚增加而衰减表明它们是来自界面区域，不是来自上面的 Sb 层的贡献，这和衬底的 TO 模强度随 Sb 层中入射光和散射光的吸收而降低相类似.

图 11-4-1(c)给出了界面声子相对强度(归一化到衬底 InP 的 TO 模强度)和 Sb 覆盖层厚度的依赖关系. 界面峰在 Sb 层的厚度处于 0.5~1 ML 之间出现. 因而说明这些界面峰不是由于存在吸附 Sb 的结果，而是因为存在外延 Sb 单层的有序结构. 它们属于衬底 Sb 单层系统的集体振动模，与界面声子相关的拉曼界面模.为研究这一系统的极化拉曼谱，对样品进行了退火处理，测量 4ML 的样品在 550 K 退火后的极化拉曼谱. 坐标系的选定方向为 x=(110)，y=(001)，$z=(1\bar{1}0)$.其谱线基本上和没有退过火的样品测量的结果(图 11-4-1(a))相类似. 说明退火没有改变 ML 结构. 但是平行偏振谱比垂直偏振谱的强度高，说明具有谱的强烈偏振各向异性，这与 Sb 链具有偏振各向异性是一致的.

表面原胞的点群对称属于第 3 章介绍的非轴向群 C_s. 一个原胞中包含 4 个原子(2 个 Sb，一个 In，一个 P)应具有 9 个光学声子模，其中 6 个具有 A'对称性的光学本征模，其原子的位移垂直于 Sb 链 $(1\bar{1}0)$ 方向; 3 个具有 A''对称性的光学本征模，其原子位移平行于 Sb 链. InP(110)/Sb 系统测量到的界面峰的频率如表 11-4-1 所示. 这些峰按照频率范围和偏振组态进行了分类. 按照上述选定的坐标系，对于

(110)面的背散射，6 个 A'模是在对角偏振组态下，3 个 A''模是在非对角偏振下测量到的. 九个对称模中测量到了 8 个，另有 1 个没有测到，有可能是因为这个模的强度弱，被衬底的贡献包括 InP 强得多声子散射淹没掉了.

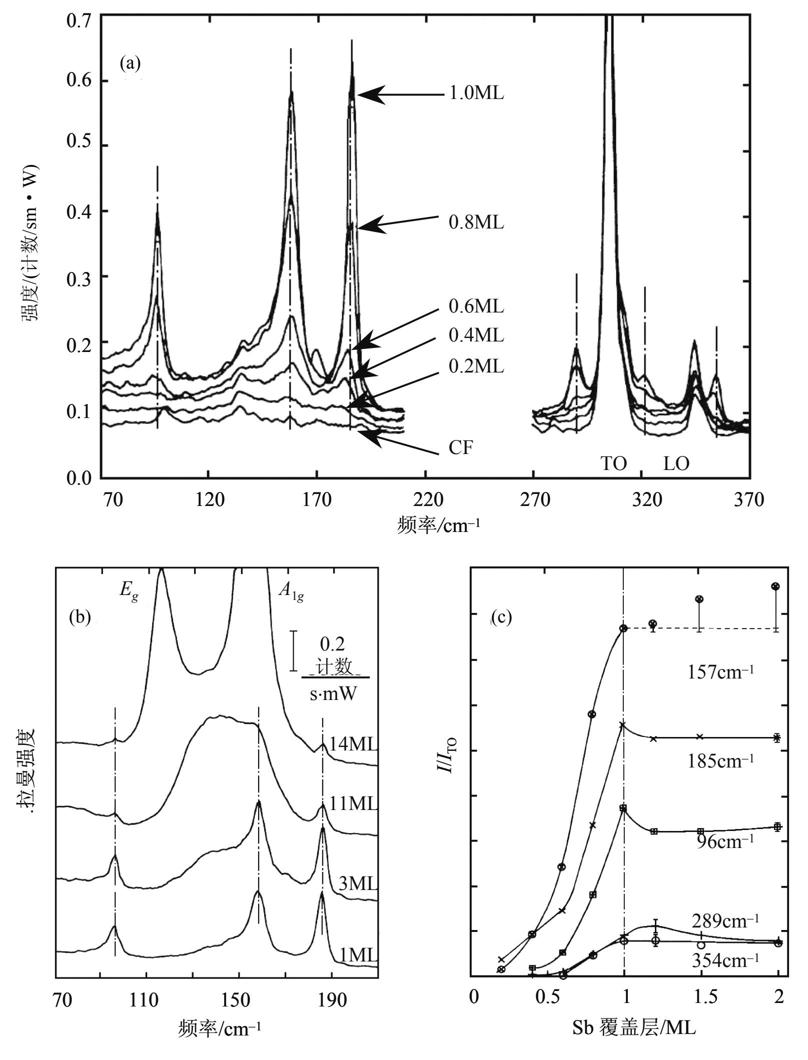


图 11-4-1　(a)InP(110)衬底上覆盖 Sb 层的拉曼光谱(ML 表示单层). Sb 层的厚度从 0.2 单层至一个单层，CF 表示没有 Sb 覆盖的清洁的衬底，虚点线标出了界面声子的位置，(b)Sb 覆盖层的厚度从一个单层到 14 个单层的 InP/Sb 系统拉曼光谱，其中 96 cm^{-1} 和 185 cm^{-1} 界面峰一直保持到 Sb 结晶，(c)归一化到 InP 的 TO 模强度的界面声子模强度和 Sb 的覆盖层厚度的依赖关系，拉曼光谱的测试条件: 氩离子激光 514.5 nm 激发，功率 30 mW，聚焦斑点 0.1 mm[66].

表 11-4-1　测量的 InP(110)/Sb 的界面峰的频率/cm^{-1}

对称性	Sb 频率范围	InP 频率范围
对角(A')	96，157，185	289，321，354
非对角(A'')	161	~290

对界面峰的强度和结晶后 Sb 声子的强度进行的比较得到类似的散射效率，说明界面声子没有出现表面增强，然而界面声子的共振行为不同于体 Sb，所以说这两类声子具有不同的电子极化率. 界面峰实质上是涉及最上一层 InP 通过 Sb 界面声子产生的一级拉曼散射的过程，每个单层峰位直接相应于单层声子的本征频率. 实验的结果有待于将来的晶格动力学计算进行比对.

类似于 Sb 界面声子的表面振动也出现于清洁的 GaAs 被 He 原子的散射情形[67]，这归于 GaAs 锯齿链绕链轴的旋转振动的结果[68].

11.5　纳米结构自旋反转拉曼散射和声学声子拉曼散射

自旋反转拉曼散射(SFRS)属于相当重要的一类拉曼散射，它能够研究半导体，半磁性半导体等材料在磁场和低温下通过自旋的反转产生的拉曼散射过程，从而获得朗道能级分裂的能谱特性，例如 g 因子的重要信息. 运用这一技术首先在 CdS 块材中测量得到束缚施主和受主的有效 g 因子，对杂质作用的自旋反转机制进行了讨论[69]. 有关 CdS 等晶体的高分辨的 SFRS 研究见评述论文[70~72]. g 因子是属于半导体电荷载流子电子和空穴的重要参量之一. 由于自旋-轨道耦合的结果，有效电子 g 因子与真空中的数值相差很大. g 因子直接和半导体的能带参量有关，g 因子的信息对解释磁光，磁输运，自旋劈裂子能级的共振光谱，光散射等相当重要. 近年来 SFRS 研究低维半导体复合系统可列举多量子阱 GaAs/$Al_xGa_{1-x}As$[73~76]、CdTe/$Cd_xMg_{1-x}Te$[76]，自组装量子点 InP/$In_xGa_{1-x}P$[77]. SFRS 和极化激子发光[78]，光学检测自旋共振[79,80]，Hanle 效应[81,82] 等测量技术相比其优越性体现在: 这些技术要么得到激子和电子的 g 因子，要么得到空穴的 g 因子，而 SFRS 通过一次测量能够获得所有激子、电子和空穴的 g 因子.

低维系统异质结和量子阱的电子和空穴的 g 因子不同与体块材料，这归于以下的原因: 限制效应和能隙改变能带参量. 系统对称性的降低引起电子 g 因子各向异性，则需考虑电子 g 因子张量的非对角分量贡献[83]. 载流子波函数透入势垒材料以及晶格失配引起的应变效应均对 g 因子产生不同的贡献.

自旋反转拉曼散射(SFRS)能够研究拉曼谱涉及两类散射偏振组态的偏振效应: 一类是线偏振组态，另一类是圆偏振组态(包括圆退偏振组态). 对于线偏振采用了

两种散射几何配置，平行背散射组态 $z(xx)\bar{z}$ 和交叉背散射组态 $z(xy)\bar{z}$．这里 x，y 和 z 不是指量子点的晶轴方向，而是代表相对于实验室系统的正交轴．对于圆偏振组态，则采用圆偏振组态 $z(\sigma^{\pm}\sigma^{\pm})\bar{z}$ 和圆退偏振组态 $z(\sigma^{\pm}\sigma^{\mp})\bar{z}$ 研究 SFRS. $z(\sigma^{\pm}\sigma^{\pm})\bar{z}$ 组态括弧中左边的 $\sigma^{\pm}$ 表示激发光的偏振方向，右边的 $\sigma^{\pm}$ 表示散射光的偏振方向．在 $k//z$，则有

$$\boldsymbol{\sigma}^{\pm}=(\boldsymbol{e}_x \pm \mathrm{i}\boldsymbol{e}_y)/\sqrt{2} \tag{11.5.1}$$

其中 $\boldsymbol{e}_x$，$\boldsymbol{e}_y$ 表示沿 x 和 y 轴的单位矢量．散射辐射沿 z 方向的线性偏振和圆偏振度定义为

$$\rho l(c)=\frac{I_{\parallel}-I_{\perp}}{I_{\parallel}+I_{\perp}} \tag{11.5.2}$$

式中 $I_{\parallel}$ 和 $I_{\perp}$分别表示相对于入射激光偏振的平行偏振强度和垂直偏振强度．对于圆偏振光，$I_{\parallel}$ 和 $I_{\perp}$则分别表示偏振组态光强和退偏振组态光强.

图 11-5-1(a)给出了粒度为 87Å 的 CdS 量子点在不同磁场下的 SFRS 谱．磁场平行于 z 轴($B//z$)．测量是在平行圆偏振 $z(\sigma^{+}\sigma^{+})\bar{z}$，$E_{\mathrm{exc}}$=2.6 eV，激光激发线采用了中性密度滤波器减低强度下进行的．分图(b)是体块 CdS 在法拉第组态(实线)和伏依特(Voigt)组态(虚线)下的 SFRS 谱，$k//c$ 的 SFRS 谱线的δ加宽是由于激子的色散关系引起的．图 11-5-1(c)给出了电子自旋反转谱线的拉曼频移Δ^{e}和磁场 B 的依赖关系．从这些图谱我们得到：图 11-5-1(a)在磁场下给出了声学声子的斯托克斯和反斯托克斯谱线(δ表示线宽)．随磁场增强这两类谱线的频移变大．出现的这些窄的谱线被称为声学声子辅助的电子自旋反转过程[73~75]．自旋反转谱线的半高宽δ在相对于仪器响应进行去卷积处理后大约等于 0.5 cm^{-1}．这一数值不随磁场和温度(到达 280 K)而变化．电子的 g 因子 g^{e} 的绝对值和电子态的塞曼分裂有关，$\Delta^{\mathrm{e}}=|g^{\mathrm{e}}|\mu_{\mathrm{B}}B$，这里$\mu_{\mathrm{B}}$是玻尔磁子，$\mu_{\mathrm{B}}\approx 0.4668$ cm^{-1}/T).图 11-5-1(c)给出了Δ^{e}-B 的线性比例关系．实验测量了这些 CdS 量子点的 g^{e}，发现其绝对值和体块 CdS 的接近．和其他的单轴晶系体块 CdS 和 GaAs/AlAs 量子阱相反，没有发现 CdS 量子点的电子 g 因子的各向异性．这种各向异性会在磁场有关的自旋反转谱线相对于晶轴或者入射激光束的取向依赖关系上显示出来．电子的 g 因子和能隙之间的关系可由如下 RLZ(Roth，Lax & Zwerdling)公式表示[84]

$$g^{\mathrm{e}}\approx g_0\left[1-\frac{E_{\mathrm{p}}}{3}\left(\frac{1}{E}-\frac{1}{E+\Delta_0}\right)\right] \tag{11.5.3}$$

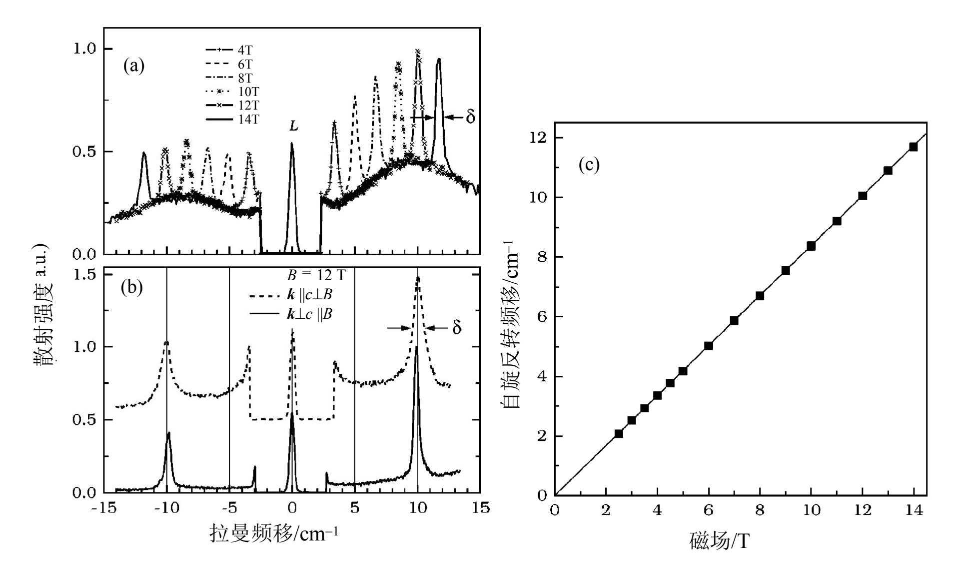


图 11-5-1　(a)87 Å 粒度 CdS 量子点在不同磁场下的 SFRS 谱. B//z, z 处于平行圆偏振组态 $z(\sigma^+\sigma^+)\bar{z}$ ，$E_{exc}=2.6$ eV，L 激光激发线，采用了中性密度滤波器减小强度，(b)体块 CdS 在法拉第组态(实线)和伏依特(Voigt)组态(虚线)下的 SFRS 谱，$k//c$ 的 SFRS 谱线的δ加宽是由于激子色散关系引起的，(c)电子自旋反转拉曼散射的频移和磁场关系[85].

式中 g_0 是自由电子 g 因子，E 是由限制效应重整化后的能隙，对于尺寸选择的激发，E 等效于激发能量 E_{exc}. 带间矩阵元的数值 E_p=24.9 eV 和自旋轨道分裂 Δ_0 =0.08 eV 可以取作和体块 CdS 的相同[75,79]. 由于 CdS 中Δ_0的数值比能隙小，激光激发能从 2.54 eV 到 2.71 eV 范围变化时估计 g^e 值不会超过 1%. 而在另外一些半导体纳米结构材料，它们的自旋-轨道分裂相当大，电子的 g 因子具有尺寸有关的大的变化[76].

图 11-5-2 示出了三个粒度分别为 33Å,70Å 和 87Å 的 CdS 量子点样品在不同的激发波长照射下记录的低频声学声子拉曼散射谱. 其中斯托克斯谱由正拉曼频移Δ表示，反斯托克斯谱由负拉曼频移$-\Delta$表示，宽的极大值Δ_{max}对称地分布在激光线的两边. 分图(c)87 Å 的样品在能量为 2.54 eV 的激光照射下因拉曼频移小而检测不出来. 所有的样品均观察到了Δ_{max} 的激发能依赖关系和非共振激发. 在单声子情形，斯托克斯强度 I_s 和反斯托克斯强度 I_{as} 分别正比于统计因子 $[n(\Delta)+1]$和 $n(\Delta)$, $n(\Delta)$是玻色-爱因斯坦分布函数 $n(\Delta)=[\exp(\Delta/kT)-1]^{-1}$. 为分析声学声子谱，将测量的拉曼强度除以对温度敏感的统计因子. 样品的局域温度 T*具有如下的关系

$$\frac{I_s(\Delta)}{I_{as}(\Delta)}=\exp\frac{\Delta}{kT^*} \tag{11.5.4}$$

当激光泵浦功率较小时(<1W/cm^2)，T*的值大约为 13 K，如图 11-5-2(c)下部所示；当泵浦功率达到 25 W/cm^2，样品上的局域加热效应较明显，T*能够达到 50 K(如图 11-5-2(a)上部所示). 图 11-5-2(b)清楚地显示 APRS 谱分为两个区域：声子能量较小($\Delta<\Delta_{max}$)，拉曼强度 I*从零增加，对于较大的Δ，I*慢慢减少，处于频率 15~60 cm^{-1}之间约减少 10%.

声学声子拉曼散射谱的强度在整个塞曼分裂范围和磁场没有什么关系，而自旋反转拉曼散射则和磁场有关. 在相同的Δ值情形自旋反转拉曼散射强度 I_{SF} 总是正比于声学声子拉曼散射强度 I_{AP}，说明 I_{SF} 和声学声子的散射概率有关.

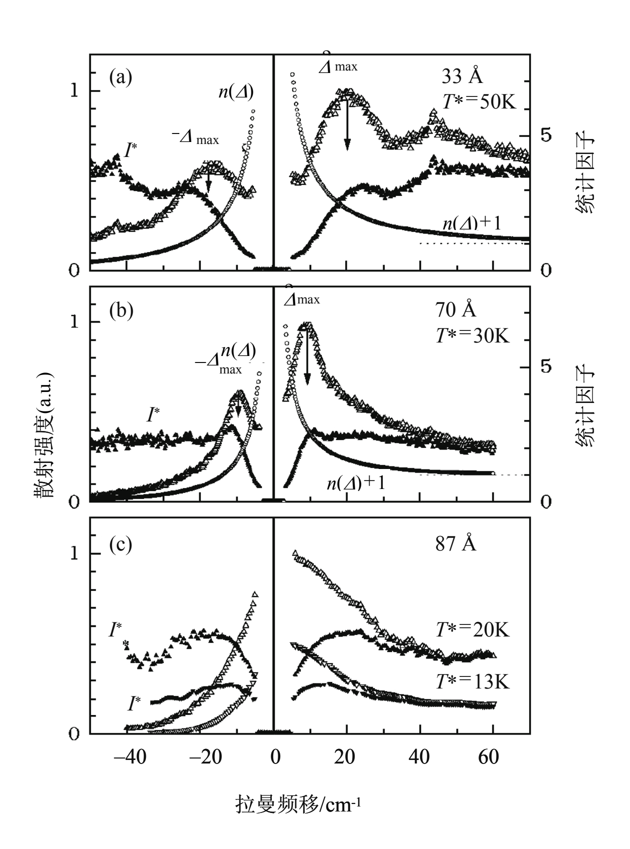


图11-5-2　平行圆偏振组态 $z(\sigma^+\sigma^+)\bar{z}$ 下CdS量子点的声学声子拉曼散射(APRS)谱. 图的左列是散射强度，图的右列是统计因子，(a)33 Å，E_{exc} = 2.7 eV (T* = 50 K)，(b)70 Å，E_{exc} = 2.6 eV (T*= 30 K)，(c)87 Å，E_{exc} = 2.54 eV (T*= 13，20 K). 在(a)和(b)中谱分别显示了峰位在Δ_{max}和$-\Delta_{max}$的斯托克斯和反斯托克斯谱线. 拉曼强度I*是由APRS谱被统计因子$n(\Delta)$和$[n(\Delta)+1]$除后得到的，斯托克斯由实心三角形表示，反斯托克斯由空心圆圈表示[77].

11.6　半导体微腔的光散射

11.6.1　半导体微腔的拉曼散射

近来半导体微腔中激子和光子的强耦合方面取得了重要的研究进展，使人们对新的本征态，所谓的微腔极化声子的非线性动力学问题发生了极大的兴趣[86,87]. 激子和微腔发生共振时，简并度提高，出现两个正则模: 低能极化声子和高能极化声子. 光子之间的耦合在平面内产生陡峭的色散，激子因其质量大而出现平缓的色散特性，因而极化声子出现平面色散关系和态密度的强烈修正，在动量空间形成极化声子阱. 由于态密度的下降，有效质量较小，有利于形成集体玻色行为. 这种修正了的色散关系强烈地影响载流子散射机制的效率. 关于极化声子的玻色特性进行了大量的研究[88~95]，也研究了低能极化声子($k≈0$)阈值以上的受激辐射以及非平衡凝聚效应[96]. 特别有意义的是在阈值以上低能极化声子支的拐弯点的激发下(称为魔角)，相当于低能态占有接近于一，具有实现低能极化声子的参量放大器的可能性. 在这一角度产生的泵浦极化声子能够有效地散射到低波数($k≈0$ 的信号)和高波数(闲置)，保持能量和动量守恒. 极化声子在魔角下的这种奇异性质已经在信号光致发光和闲频光致发光中观察到[96]. 实验上对微腔性质的研究采用了反射，透射，光致发光[97~99]和时间分辨方法[100~102]. 前面三种方法能在谱图上分辨极化声子峰，时间分辨方法的短脉冲驱动两支极化声子支产生特征的 Rabi 振荡. 这些研究可以通过镜子的泄漏跟踪极化声子从微腔的逃逸.

从经典的热学混合态转变到激子极化声子的量子力学纯态这一相变在 GaAs 多量子阱微腔通过二级相干函数的减小观察到. 支持的例证是发射的泵浦强度依赖关系中观察到非线性阈值行为，以及弛豫时间的减少进入低能极化声子支，佐证了微腔激子极化声子的凝聚.

图 11-6-1 给出了由 GaAs 多量子阱构成的微腔的样品结构，色散关系，弛豫机制以及实验测量装置. 图 11-6-1(a)给出了多量子阱微腔结构: $\lambda/2$ AlAs 腔体中插入两片$\lambda/4$ $Ga_{0.8}Al_{0.2}As/AlAs$ 交替层构成的布拉格反射器(DBR)之间. 由实线所示三个量子阱堆在微腔光场的波腹位置，每堆有 4 个 7nm 厚的 GaAs 量子阱被 3nm 厚的 AlAs 势垒隔开. 图 11-6-1(b)示出了量子阱重空穴激子，微腔光子，上极化声子和下极化声子的色散曲线. 微腔光子和量子阱激子在 $k_{//}=0$ 发生共振. 两个弛豫机制，多声子散射和下极化声子支之间的散射也在图中标出；当半导体微腔的光场与掩埋在量子阱中的重空穴激子发生强烈耦合时，形成了两个新的正则模，下极化声子(LP)和上极化声子(UP). 带间电偶极矩和微腔光学模的耦合强度决定 LP 和 UP 之间的分裂程度. 量子阱中激子的限制效应提高了重空穴和轻空穴的简并

度，因此 UP 和 LP 只是由它们的自旋引起的二度简并. 具有整数自旋的量子阱激子和微腔的极化声子行为好似低密度的相互作用玻色子. 激子的费米子组成，电子和空穴之间的交换相互作用在具有等同的自旋的激子之间引入了推斥相互作用,这种弱的推斥相互作用对形成激子或者极化声子玻色-爱因斯坦凝聚必不可少. 图 11-6-1(c)是多量子阱的实验装置. 图的上部是激光激发样品，中部是收集信号和滤波光学，下部是检测装置. 采用锁模钛宝石激光器(脉冲持续期 3 ps，脉冲重复率 76 MHz)激发初始的极化声子布居数,泵浦是一个圆偏振光,聚焦在样品上(光斑直径 20 μm). 在弱激发下量子阱激子和腔体光子发生共振. 与法线呈 40° 入射下泵浦束和具有平面波矢 $k_{\|} = 5.33\times10^4\ \mathrm{cm}^{-1}$ 的极化声子发生共振. 在这一入射角度，直接的相干四波混频是禁止的. 运用角分辨率为 1° 的光纤收集发射光，并且连接到图像光谱仪，时域分析条纹照相机，或者连到 Hanbury Brown-Twiss(HB-T)型的装置测量二级序相干函数.

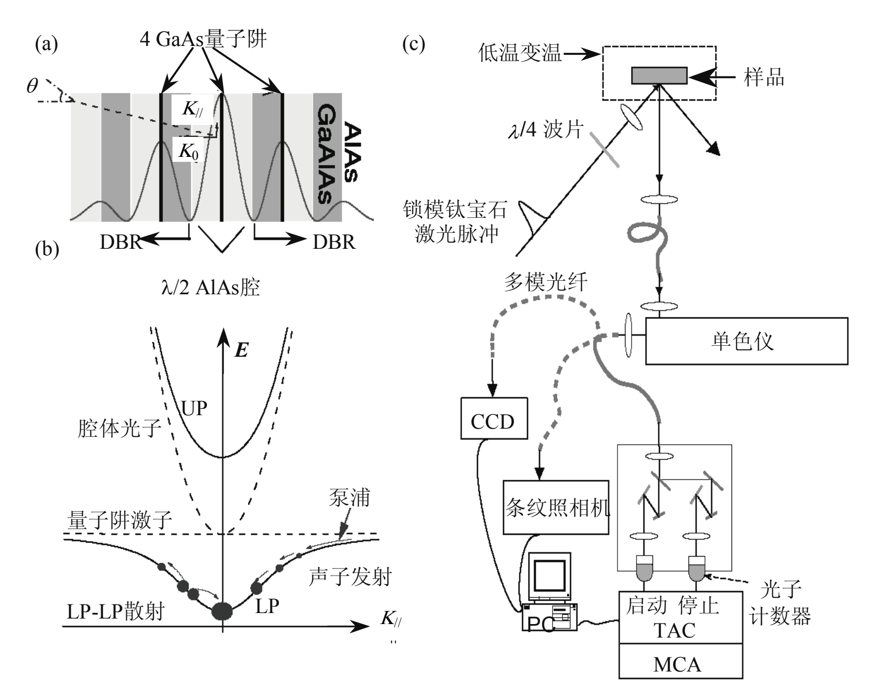


图 11-6-1　GaAs 多量子阱微腔的样品结构，色散关系，弛豫机制以及实验测量装置. (a)多量子阱微腔结构，(b)量子阱重空穴激子，微腔光子，上极化声子和下极化声子的色散曲线. (c)量子阱实验装置[103].

11.6.2　半导体微腔的共振瑞利散射(MCRRS)

量子阱掩埋在光学腔体中形成的半导体微腔的光学性质受到静态无序的影

响[104,105]. 实验和理论研究表明，无序修正了微腔发射. 在正则模耦合的框架内，发展了半导体微腔的相干共振次级发射的自洽微观理论，研究无序诱发的发射分量-共振瑞利散射的光谱特性,角分布特性以及时间相关特性[106]. 理论是建立在将激子-光子相互作用和激子-无序相互作用重整化形成的传播子的模型上，将共振瑞利散射场和强度按极化声子散射的级数展开，其最低阶起主导作用.

强耦合激子-光子微腔系统的共振瑞利散射的哈密顿可以表示为[106]

$$H=\sum_{\boldsymbol{k}}(\hbar\omega_{\boldsymbol{k}}-\mathrm{i}\gamma_{\mathrm{p}})a_{\boldsymbol{k}}^{+}a_{\boldsymbol{k}}+\sum_{\boldsymbol{k}}(\hbar\Omega_{\boldsymbol{k}}-\mathrm{i}\gamma_{x})b_{\boldsymbol{k}}^{+}b_{\boldsymbol{k}}$$

$$+\sum_{\boldsymbol{k}}\hbar C_{\boldsymbol{k}}(a_{\boldsymbol{k}}^{+}b_{\boldsymbol{k}}+a_{\boldsymbol{k}}b_{\boldsymbol{k}}^{+})+\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}V_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'}b_{\boldsymbol{k}}^{+}b_{\boldsymbol{k}'} \tag{11.6.1}$$

这里 $\boldsymbol{k}$ 是平面动量，$a_{\boldsymbol{k}}$，$b_{\boldsymbol{k}}$ 分别是光子和激子的玻色算子，$C_{\boldsymbol{k}}$ 是激子-光子耦合常数. 微腔光子共振能量为

$$\hbar\omega_{k}=\hbar\sqrt{\omega_{0}^{2}+c_{\mathrm{cav}}^{2}k^{2}} \tag{11.6.2}$$

其中 c_{cav} 是微腔中的光速，该共振能量尊循由于光逃逸腔镜引起的均匀加宽γ_p. 除了无序引起的不均匀加宽外，激子共振引起的小的均匀加宽γ_x. 激子的共振能量为

$$\hbar\Omega_{\boldsymbol{k}}=\hbar\Omega_{0}+\hbar^{2}k^{2}/(2m_{x}) \tag{11.6.3}$$

频率ω的腔体光激发引起的相干发射是由光子的传播子 $D_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}^{\omega}$ 确定的.它通过戴森方程与激子传播子 $G_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}^{\omega}$ 建立如下关系[107]:

$$D_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}^{\omega}=D_{\boldsymbol{k}}^{\omega(0)}\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}+\sum_{\boldsymbol{k}''}D_{\boldsymbol{k}}^{\omega(0)}C_{\boldsymbol{k}}^{*}G_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}''}^{\omega}C_{\boldsymbol{k}''}D_{\boldsymbol{k}'',\boldsymbol{k}'}^{\omega} \tag{11.6.4}$$

$$G_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}^{\omega}=G_{\boldsymbol{k}}^{\omega(0)}\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}+\sum_{\boldsymbol{k}''}G_{\boldsymbol{k}}^{\omega(0)}V_{\boldsymbol{k}}^{*}G_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}''}^{\omega}G_{\boldsymbol{k}'',\boldsymbol{k}'}^{\omega} \tag{11.6.5}$$

其中

$$D_{\boldsymbol{k}}^{\omega(0)}=(\hbar\omega-\hbar\omega_{\boldsymbol{k}}+\mathrm{i}\gamma_{p})^{-1}$$

$$G_{\boldsymbol{k}}^{\omega(0)}=(\hbar\omega-\hbar\Omega_{\boldsymbol{k}}+\mathrm{i}\gamma_{x})^{-1}$$

方程(11.6.4)的第二项是局域共振相互作用项，它影响激发和通过腔镜逃逸之间的微腔光子的变化: 一种是光子和激子耦合形成微腔本征态-极化声子，另一种是由于和激子的耦合改变了光子动量 $\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{k}'$，受到无序散射. 为了获得微腔共振瑞利散射的谱特性，散射谱随时间和角度变化的性质，需要计算平均两粒子光子传播子.

在多体电子输运理论下得到其表达式[108]

$$\langle D^{\omega}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}, D^{\omega'*}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\rangle = D^{\omega}_{\boldsymbol{k}} D^{\omega'*}_{\boldsymbol{k}'} + |D^{\omega}_{\boldsymbol{k}}|^2 \Lambda^{\omega,\omega'}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} |D^{\omega'}_{\boldsymbol{k}'}|^2 \tag{11.6.6}$$

其中 $D^{\omega}_{\boldsymbol{k}}$ 是由下式定义的 $\langle D^{\omega}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\rangle \equiv D^{\omega}_{\boldsymbol{k}}\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}$， $\Lambda^{\omega,\omega'}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}$ 是描述微腔中光子能量的可约顶角函数. 方程式(11.6.6)的右边第一项是谱分量，第二项是微腔共振瑞利散射. 顶角函数 $\Lambda^{\omega,\omega}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}$ 中存在的激子共振特性是方程(11.6.4)右边第二项共振相互作用项的直接结果. 激子和光子共振极的耦合解释了微腔本征模-极化声子. 方程(11.6.6)实际上通过传播子受到激子-光子以及激子-无序的相互作用进行重整化后的公式表示，借助单散射，双散射描述具有无序微扰的微腔极化声子相互作用.

在单散射近似下给出 MCRRS 的物理图像，顶角函数 $\Lambda^{\omega,\omega'}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}$ 取两粒子激子传播子有关的前导项进行近似处理

$$\Lambda^{\omega,\omega'}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \approx |C_{\boldsymbol{k}} C_{\boldsymbol{k}'}|^2 (\langle G^{\omega}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} G^{\omega'*}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\rangle - \langle G^{\omega}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\rangle\langle G^{\omega'*}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\rangle) \tag{11.6.7}$$

上式右边括弧内表示激子从无序的散射，平方因子决定激子对方程(11.6.6)中 $|D^{\omega}_{\boldsymbol{k}}|^2$ 和 $|D^{\omega'}_{\boldsymbol{k}'}|^2$ 函数描述的初、终光子态的耦合. 为计算 $D^{\omega}_{\boldsymbol{k}}$，采用平均值替代式(11.6.6)中的 $D^{\omega}_{\boldsymbol{k}"\boldsymbol{k}'}$，微腔内的光子场取平均值，解方程有

$$D^{\omega}_{\boldsymbol{k}} = \{[D^{\omega(0)}_{\boldsymbol{k}}]^{-1} - |C_{\boldsymbol{k}}|^2 G^{\omega}_{\boldsymbol{k}}\}^{-1} \tag{11.6.8}$$

采用文献[109]的理论方法计算无序平均的激子传播子 $\left\langle G^{\omega}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\right\rangle \equiv G^{\omega}_{\boldsymbol{k}}\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}$. 在 $\omega=\omega'$ 估价方程(11.6.6)右边的第二项，得到超快(脉冲)激发下频率分辨的共振瑞利散射强度

$$I_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}(\omega) = |D^{\omega}_{\boldsymbol{k}} C_{\boldsymbol{k}} G^{\omega}_{\boldsymbol{k}}|^2 g_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'} |G^{\omega}_{\boldsymbol{k}'} C_{\boldsymbol{k}'} D^{\omega}_{\boldsymbol{k}'}|^2 \tag{11.6.9}$$

式(11.6.9)是进入微腔动量 $\boldsymbol{k}$，能量 $\hbar\omega$ 的光子通过一个有效的滤波器 $|D^{\omega}_{\boldsymbol{k}}|^2$，通过 $C_{\boldsymbol{k}}$ 因子与共振函数 $G^{\omega}_{\boldsymbol{k}}$ 对应的激子态耦合. 由于 $|D^{\omega}_{\boldsymbol{k}} C_{\boldsymbol{k}} G^{\omega}_{\boldsymbol{k}}|^2$ 极局域在极化声子能量，微腔内激发了极化声子态. 通过极化声子的激子部分和由因子 $|G^{\omega}_{\boldsymbol{k}'} C_{\boldsymbol{k}'} G^{\omega}_{\boldsymbol{k}'}|^2$ 相关的发射过程(激发过程的反过程)出现 $g_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'}$ 相关的散射过程. 通过滤波器图像能够清楚 MCRRS 的基本性质，并能和裸量子阱情形进行比较. 微腔光子滤波器 $|D^{\omega}_{\boldsymbol{k}}|^2$ 和 $|D^{\omega}_{\boldsymbol{k}'}|^2$ 的移除，则产生裸量子阱的共振瑞利谱. 方程(11.6.9)可以得到迄今没有得到的 MCRRS 的谱特性和角分布特性，MCRRS 与散射角密切相关.

图 11-6-2 是计算的结果，计算的相关参量为: $k=1.5\times10^4\ \text{cm}^{-1}$(相当于外入射角 11°)，$\gamma_x=0.05$ meV，$\hbar\Omega=1.46$ eV，$C_k=1.65$ meV，$a=10$ nm，$m_x=0.5\ m_e$，$\delta_k=0$，$V_0=0.5$ meV，$\gamma_p=0.2$ meV. 图 11-6-2(a)是微腔极化声子色散曲线，其中虚线矩形框表示参

与共振瑞利散射的极化声子态. 极化声子色散将有限的能量空间转变成动量空间的宽度. 虚线矩形框给出了共振激发极化声子的范围. 图 11-6-2(b)是 $k'=k$ 时动量分辨或者角度分辨的共振瑞利散射强度. 图 11-6-2(c)是参与共振瑞利散射过程并产生两个极化声子的共振瑞利散射谱. 图 11-6-2(d)一个均匀环是动量分辨的共振瑞利散射谱，由于激子色散小，可忽略不计，其极性和方位角坐标是均匀的.

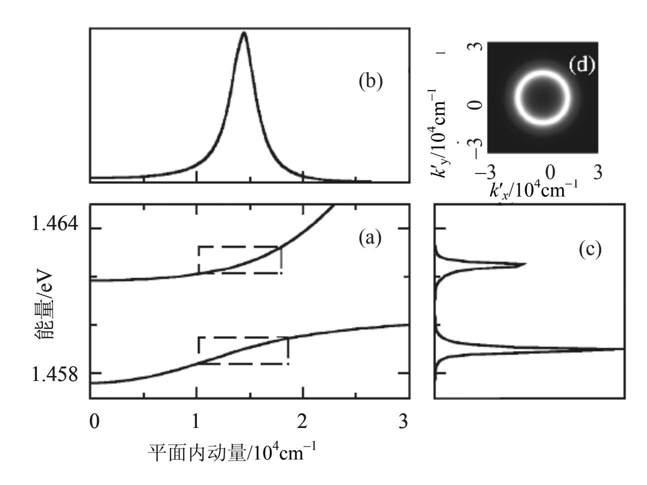


图 11-6-2　(a)半导体微腔极化声子色散曲线，(b)角度积分共振瑞利散射谱，(c)谱积分共振瑞利散射强度和散射光子在平面内的动量的依赖关系，(d)谱积分共振瑞利散射强度和散射光子在平面的动量 $\boldsymbol{k}'$ 的分量 $\boldsymbol{k}_x'$ 和 $\boldsymbol{k}_y'$ 的依赖关系[106].

11.7　半导体超晶格和量子阱的拉曼散射

半导体超晶格和量子阱结构在基础的晶格动力学问题以及新型器件应用上具有广阔的前景.从而引起人们的研究兴趣.

在量子阱系统电子声子结构基础上，考察介电连续统模型应用于超晶格. 引入微观模型框架下考虑长程库仑相互作用解长波长 LO 模和 TO 模，表明长波长模趋近不同的极限决定于相对于超晶格轴的传播方向. 系统地研究光学声子的拉曼散射，在超晶格中建立夫留里希相互作用的等效性. 通过比较平行微观模型考察介电连续统模型，声子色散关系具有混杂界面模进入类体模. 系统地研究量子阱系统光学声子的拉曼散射，对带内，带间散射通道的数值计算，给出各种声子模，界面模，类体 LO 模，类体 TO 模以及拉曼张量的解析表示式. 显示偏振组态，声子宇称，声子散射机制等选择定则，重空穴，轻空穴混杂效应，激子的角动量态对散射通道的关键作用等[110~112].

在实际的应用方面，半导体超晶格和量子阱在制备激光器和光发射二极管上

获得成功的应用. 表 11-7-1[113]列出了双异质结，应变超晶格，超晶格和多量子阱在近红外激光器和光发射二极管中的应用，表中给出了多种超晶格材料及其发射功率、工作波长、阈值电流、结构和工作模式等参量.

表 11-7-1　超晶格和量子阱在近红外激光器和光发射二极管

材 料	波长 /μm	功率 /mW	温度 /K	阈 值 /(mA/cm^2)	T_0 /K	结构	工作 模式	参考 文献
GaInAl/AsSb	2 2 2 3	1.3K-cw 100 200 90	300 300 300 100	140K 20 9~40K	110	宽条 脊形波导 锥形 DH	 255K-p， 170K-cw	MIT[114,115]
InAsSb/GaSb InAsSb/AlInAs InAsSb/AlInAs InAsSb/AlAsSb	3.9 3.9 4.5 4	800 30 200	85 70	光脉冲		 DH DH-dp	210K 光泵 170K-p， 105K-cw， 85K-p 155K-p， 80K-cw	Le[116] Eglash[117]
InAsSb/InGaAs	3.9		<100			SLS	光泵	Sandia[118]
InAsSbP /InAsSb	3.2	8	80 180	40 6000	30	DH LPE 制备	80K-cw， 180K-p	Ioffe[119]
GaInSb/InAs	3.3 3.2		<170			SL(II 型)	170K-p 5K 光泵	Hughes[120]
InAs/AlAsSb	3 3.4		 95		 32	DH S-dp	 cw	Hughes[121]
AlGaAsSb/ InGaAsSb	2.78	30	288	100K	58	MQW	33K-p	Samoff RC[122]
InAs/InAsSb	3~10 4.5 7	 1μW 0.2μW	290			SLS LED	cw	ICSTM[123,124]
AlInAs/GaInAs AlInAs/GaInAs	3~10 4.5 8.4 8-13	 80 40 6nW	10 80 100 10 10-200	1700 3000 2100		级联激光 级联 LED 斯塔克蓝移	 p p cw	ATT[125~127]
CMT/CdZnTe	3.2	1.3w 峰值 105 平均	88			QW	154K dp	MIT[128]
PbSe/PbSrSe	4.2 5 7.3	 300μW	282 120 30	330 800		MQW	p cw cw	Fraun Hofer[129]

注: cw 连续波，p 脉冲，dp 二极管泵浦，DH 双异质结构，SLS 应变层超晶格，SL 超晶格，MQW 多量子阱.

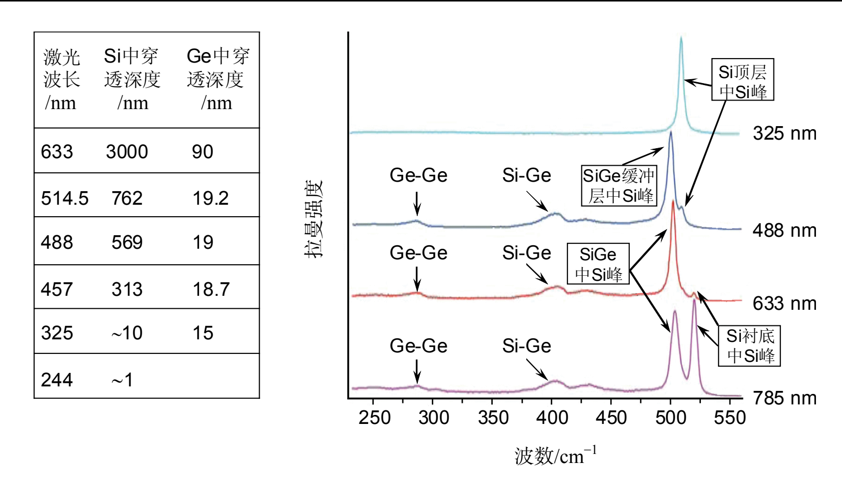
11.7.1　Ge_x/Si_{1-x} 应变层超晶格拉曼散射

人们在开始研究超晶格时将注意力集中在晶格的匹配体系，后来开始关注晶格失配的超晶格系统. 人们成功地制备了晶格失配的超晶格系统，称作应变层超晶格(SLS). 当层足够薄时，即使晶格失配度达到 7%，依然能够形成质量好的超

晶格[130]. 由于应变层超晶格的大的弹性层应变和可剪裁性，它不仅在基础研究而且在器件应用方面具有吸引力. 例如 InGaN 多量子阱激光二极管在光存储，全色显示，传感器，医学等诸多方面显示了优异的性能，AlGaN/GaN 应变层超晶格作为 InGaN 的包覆层则大大改进其结构和电子性能，随超晶格周期的减少，激光器的阈值电压降低，阈值电流密度减小. 应变层超晶格的形式具有多种组合，IV-IV 族，II-VI 族，III-V 族组合. 例如 Ge_x/Si_{1-x}，ZnSe/ZnTe，$ZnSe/ZnS_xSe_{1-x}$，$ZnSe/Zn_{1-x}Mn_xSe$，$InSb/In_{1-x}Al_xSb$，GaSb/AlSb，InGaAs/AlGaAs 等.

在 Si 衬底上外延 SiGe 层在微电子工业的应用上具有重要的意义. 拉曼光谱能够探测 SiGe 层的弛豫程度，Ge 的含量以及 Si 的顶层诱发的应力. 拉曼光谱通过测量 Si-Si，Si-Ge，Ge-Ge 键的振动模频率能够计算出 Ge 的含量以及在 SiGe 膜中产生的应变.

图 11-7-1 给出了几种不同入射激光波长照射 Si，Ge 材料，激光透入样品的深度. 入射激光的波长越长，透入样品的穿透深度越深，入射激光的波长越短，透入样品的穿透深度越浅. 例如以 633 nm 的红光照射 Si 和 Ge，穿透深度分别达到 3000 nm 和 90 nm; 以氦-镉激光器发射的 325 nm 激光束照射 Si 和 Ge，穿透深度分别只有 10 nm 和 15 nm 左右. 当用 488 nm 倍频得到的 244 nm 激光束照射 Si 和 Ge 时，在 Si 中的穿透深度约为 1 nm，对于 Ge 该激光束则被挡在样品外面穿不进去. 该图的右边部分给出了不同入射波长照射 SiGe 膜时记录下的拉曼图谱. 图 11-7-1 中标出了 Ge-Ge，Si-Ge 拉曼振动模的频率位置，也标出了在顶层 Si 中，衬底 Si 中，SiGe 缓冲层中和 SiGe 层中的 Si 峰的峰位和强度. 由图可知，入射激光波长的改变对 Ge-Ge 键，Si-Ge 键的拉曼振动频率和强度不产生什么影响，然而对不同深度的 Si 的振动频率和强度产生了很大的影响. 例如用波长短的 325 nm 激光束照射 SiGe 膜，由于它在 Si 中的穿透深度浅(10 nm 左右)，图谱中记录了 Si 顶层中的 Si 峰. 当用波长较长的氩离子激光束 488 nm 照射时，记录到 SiGe 缓冲层中的 Si 峰很强，Si 顶层中的 Si 峰则相当弱，这是因为 488 nm 激光束在 Si 中的穿透深度达到 569 nm，正好进入了 SiGe 缓冲层. 当用氦-氖激光器的 632.8 nm 激光束照射时，则记录了 SiGe 层中强的 Si 峰，也记录了 Si 衬底的弱的 Si 峰，因为该激光束在 Si 中的穿透深度达到 3000 nm. 当用输出波长相当长的半导体激光器的 785 nm 谱线照射样品，则不仅记录 SiGe 层中的 Si 峰很强，也记录 Si 衬底的 Si 强峰. 由此可见，当需要获得样品深层面的拉曼信息，则用输出波长长的激光束激发; 当需要获得样品表层的拉曼信息，则用输出波长短的激光束激发.



激光波长/nm	Si中穿透深度/nm	Ge中穿透深度/nm
633	3000	90
514.5	762	19.2
488	569	19
457	313	18.7
325	~10	15
244	~1	

图 11-7-1　不同入射波长激光在 Si 和 Ge 中的穿透深度：不同入射波长下 Si 拉曼峰在顶层 Si，衬底 Si，SiGe 和 SiGe 缓冲层中的峰位和强度.

图 11-7-2(A)是室温下厚的 Ge_xSi_{1-x} 无公度单层(a)和超晶格(b)的拉曼光谱，x 均等于 0.65. 合金谱的三个主峰位置：~296 cm^{-1}(Ge-Ge)，~410 cm^{-1}(Si-Ge)，~480 cm^{-1}(Si-Si)，出现在~523 cm^{-1} 附近的第四个窄峰来自于衬底 Si. 和无公度单层的三个峰相比，超晶格的三个主峰移向了较高频率，和公度单层的(图中未给出)相比，没有出现明显的频移. 这归于存在于公度样品的晶格失配引起的四方应变的结果. 在纯 Si 和纯 Ge 情形，这类应变使得单模频移至较高频率[131,132]. 图 11-7-2(B) 示出与无公度单层相比，Ge_xSi_{1-x} 超晶格的 Si-Ge 峰(b)移向高频外，峰形变窄并且更加对称，说明超晶格的结晶质量更好. 无公度层样品的拉曼峰较宽而不对称，这是由于无公度样品中存在不均匀应变和位错[133]，这样观点得到实验的支持，即峰宽随样品厚度增加而减小，归于在缺陷附近的应变靠近 Ge_xSi_{1-x}/Si 的界面.

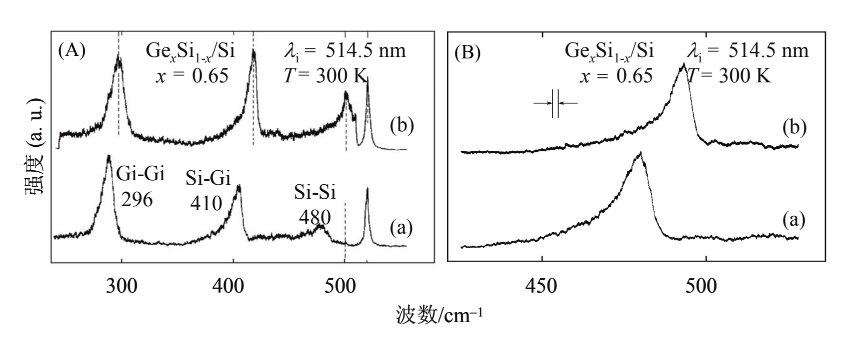


图 11-7-2　(A)硅衬底上 $Ge_xSi_{1-x}(x = 0.65)$ (a)无公度层和(b)超晶格的拉曼光谱，(B)Ge_xSi_{1-x} $(x = 0.65)$合金 Si-Ge 峰(a)无公度层和(b)超晶格的拉曼光谱[126].

Ge-Si 应变层超晶格中应变引起的频移具有如下关系[131,132]:

$$\delta\omega = \frac{p}{2\omega_0} e_{zz} + \frac{q}{2\omega_0}(e_{xx} e_{yy}) \tag{11.7.1}$$

其中ω_0是零应力下的声子频率，e_{ij}表示应变张量的分量，p，q是唯象参量，它们在纯 Si 和纯 Ge 中的数值是知道的[131,132]. 由于晶格失配，应变局限于合金层. Si 或 Ge 应变的 xx，yy 和 zz 分量有[134]

$$e_{xx} = e_{yy} \approx [a(\mathrm{Si}) - a(x)] / a(\mathrm{Si}) = -e < 0 \tag{11.7.2}$$

$$e_{zz} = -[2S_{12} / (S_{11} + S_{12})]e = \alpha e > 0 \tag{11.7.3}$$

式中 S_{ij} 是弹性顺度系数，a(Si)和 $a(x)$分别是纯硅和合金的晶格常量. 从弹性顺度系数得到$\alpha = 0.77$(纯 Si)，0.75(纯 Ge)[135]，因而对于合金取$\alpha \approx 0.76$，频移有

$$\delta\omega = (0.76p - 2q) / 2\omega_0 e = be \tag{11.7.4}$$

如上所述，p 和 q 是材料成分的因而是应变的函数. 尽管得不到独立的 p 和 q 值，但是 Si-Si 模和 Ge-Ge 模的格林奈森(Gruneisen)参量[$\gamma = -(p+2q)/6\omega_0$]和成分具有强烈的依赖关系. 在所讨论的应变分布的基础上，对于三个拉曼峰，公度和无公度情形的模频差($\delta\omega = \omega_c - \omega_l$)随 x 的增加而增加. 对于 Si-Ge 振动模，$\delta\omega$与合金掺杂 x 呈线性关系. 因而 Si-Ge 模的峰位可以用来度量这类超晶格合金层中的应变. 线性拟合实验结果得到 b=4.55×10^2 cm^{-1}，将值代入式(11.7.4)得到所测量的模频差$\delta\omega$有关的应变 e，由于$\delta\omega$的测量精度为 0.5 cm^{-1}，应变的测量精度达到 0.1%.

11.7.2　ZnSe/ZnS_xSe_{1-x} 应变层超晶格的拉曼散射

ZnSe 基结构的超晶格除了感兴趣的应变有关的效应外，不同的层中出现不同类型的应变. 在 ZnSe 层中出现限制光学模，界面模以及在 ZnS_xSe_{1-x} 振动频率范围的附加模，该附加模是折叠模或者是去极化的光学声子. 在一个三元体系，ZnSe 和 ZnS_xSe_{1-x} 间的晶格失配，即 $f = 2(a_{\mathrm{ZnSe}} - a_{\mathrm{ZnS}_x\mathrm{Se}_{1-x}})/(a_{\mathrm{ZnSe}} + a_{\mathrm{ZnS}_x\mathrm{Se}_{1-x}})$最大可以达到 0.01. 晶格失配在 ZnSe 层中出现压应变，ZnS_xSe_{1-x} 层中出现张应变. 压应变致使 ZnSe 的 LO 声子产生蓝移，这与半导体的声子限制效应引起的声子频率红移形成了对照. 为区分这两种效应，采取了不同的 x 值，不同的 d_{ZnSe} 和 $d_{\mathrm{ZnS}_x\mathrm{Se}_{1-x}}$ 层厚，不同的超晶格周期 $d_{\mathrm{ZnSe}} + d_{\mathrm{ZnS}_x\mathrm{Se}_{1-x}}$，或者保持 $d_{\mathrm{ZnSe}}/d_{\mathrm{ZnS}_x\mathrm{Se}_{1-x}}$ 的比率，只改变超晶格总的厚度 D 下对超晶格的振动特性进行研究. 9 个样品的 d_{ZnSe}，$d_{\mathrm{ZnS}_x\mathrm{Se}_{1-x}}$，$D$ 和 x 列于表 11-7-2.

表 11-7-2　不同样品的四个超晶格参量(d_{ZnSe}，$d_{ZnS_xSe_{1-x}}$，D 和 x)

样品号	d_{ZnSe} /Å	$d_{ZnS_xSe_{1-x}}$ /Å	D /μm	x
1	40	43	0.1	0.2
2	41	45	0.3	0.2
3	40	40	0.55	0.2
4	46	49	0.88	0.21
5	20	24	1.0	0.25
6	55	66	4.3	0.18
7	30	128	1.0	0.29
8	25	38	0.15	0.2
9	18	25	0.15	0.2

在最薄的超晶格中测量到 ZnSe 层的 LO 声子限制效应产生的红移；增加 D 时 ZnSe 层中的应变连续变化，ZnSe/ZnS_xSe_{1-x} 超晶格能够从非化学计量比变为自由支撑状态. 研究多声子散射可获得超晶格中的声子特性，由于 ZnSe 和 ZnS_xSe_{1-x} 的能隙处于 2.7 eV 以上的深蓝区，通过可调激光源难以达到共振激发，因而可以借助于三元层中的 x 值的变化予以实现.

图 11-7-3(a)示出了低温下不同 x 值的 ZnS_xSe_{1-x} 层的拉曼光谱. LO_1，LO_2 是 ZnS_xSe_{1-x} 合金样品布里渊区中心的纵向光学声子，这是(001)面散射选择定则的结果. 弱的 TO_1，TO_2 声子峰在(001)面的出现归于合金无序或者样品的取向偏离引起的波矢守恒破缺. 两对(LO_1，TO_1)和(LO_2，TO_2)模，分别属于 ZnSe 和 ZnS 型振动，体现了两模行为[136]. x 有关的声子频率的变化(图中未给出)表明：LO_2 声子频率具有强烈的 x 依赖关系，因而它可以用于超晶格 x 值的快速检测；ZnS_xSe_{1-x} 的 LO_2 声子和 LO_{ZnSe} 声子($x = 0$ 时为 LO_1 声子)之间存在大的能隙，而 LO_{ZnSe} 声子和 LO_1 声子间也具有频率差异，因此 ZnSe/ZnS_xSe_{1-x} 超晶格中长波长的 LO_2 声子和 LO_{ZnSe} 声子分别在三元层和两元层引起限制模. 考虑到波矢 q 的色散，LO_{ZnSe} 模频率和 LO_1 声子频率重叠，具有 LO_1 声子特性的模有可能在 ZnSe 层中传播. 出现在 TO_2 和 LO_2 频率之间(典型 x 值等于 0.2)界面模具有较宽的频率范围，出现在另外模频间的界面模的频率范围较窄.

图 11-7-3(b)示出超晶格中的 I_i 和 F 谱带. 从表 11-7-1 可知，样品号 5，3，6 的参量 d_{ZnSe}(= 20 Å，40 Å，55Å)，$d_{ZnS_xSe_{1-x}}$ (=24 Å，40 Å，60 Å)呈增大变化，x(=0.25，0.2，0.18)呈减小变化关系. 很明显随 ZnSe 层厚 d_{ZnSe} 的减小，原来最陡的 LO_{ZnSe} 模越来越陡峭，LO_1，LO_2 峰比其他超晶格峰对 x 值更敏感，I_i 与样品没有什么关系，差不多出现在相同的频率位置，F 带则和超晶格周期 d 有关. 图 11-7-3(b)的

图例说明已对出现的诸多振动模进行了指认. 值得指出，在散射几何组态 $z(x+y,x+y)\overline{z}$ 下，选择定则允许类 LO 模 A_1 和 B_1 声子振动，它们属于沿 z 轴生长的超晶格的 D_{2d} 点群[135]. A_1 声子是通过夫留里希相互作用机制进行散射的，B_1 声子则是通过偶极容许的形变势进行散射的. I_i 和 TO_i 模的出现说明在散射过程中存在波矢 $\boldsymbol{q}$ 守恒的某种弛豫，这在共振散射中不是罕见的[138]. 在组态为 $z(x+y,x-y)\overline{z}$ 的去极化谱谱型和选择定则预料的一样，几乎是平坦的. 图 11-7-3(c)记录了 F 带在不同的超晶格周期下的变化关系. 值得注意在三元合金的拉曼谱中没有观察到 F 带，说明它和超晶格中出现的某种效应有关，或者是为某种超周期所诱发的. 它不可能属于超晶格的布里渊区边界模，因为 ZnSe，ZnS 的边界模频率和 F 模的频率不存在关联[139]. 也不可能属于声学声子的二级散射，因为在 ZnSe，ZnS 中没有观察到二级声学声子散射. 另外晶格畸变，不平整的界面也被排除在外，假如 F 带是界面处不偏振区域的 LO_1 模，则对应的 LO_2(330 cm^{-1}) 模应该出现而没有被观察到. 因此 F 模很可能归于折叠声子或者去极化光学声子散射的结果，它能够在整个超晶格中传播[140].

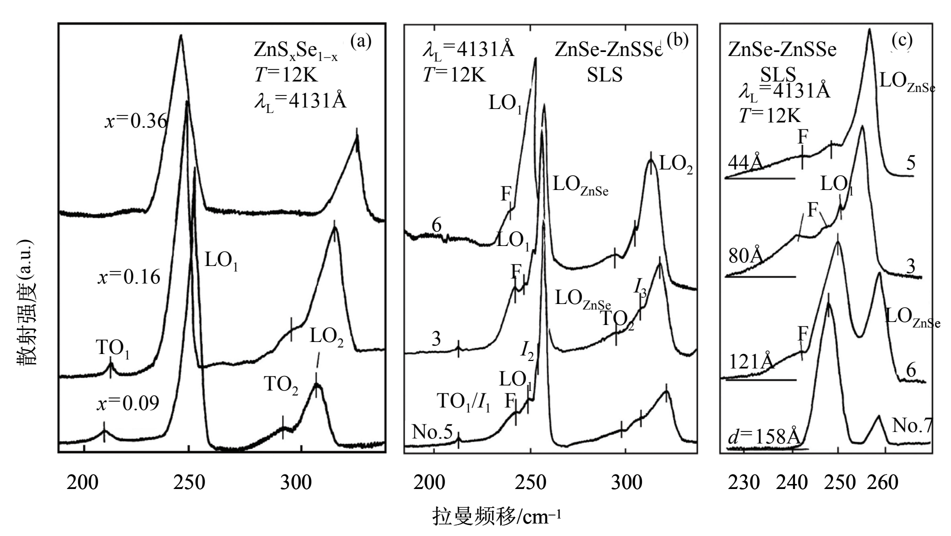


图 11-7-3　(a)GaAs 衬底上不同 x 值的 ZnS_xSe_{1-x} 层的斯托克斯一级拉曼光谱，层的两模行为由光学声子显示出来，LO_1 和 TO_1 相应于类 ZnSe 振动，LO_2 和 TO_2 相应于类 ZnS 振动，(b)ZnSe-ZnS_xSe_{1-x} 应变层超晶格的拉曼光谱，LO_{ZnSe} 和 LO_2 振动峰分别相应于 ZnSe 和 ZnS_xSe_{1-x} 层限制纵向光学声子模，LO_1 和 F 峰是去局域的光学声子，I_i 带归于界面振动. TO_1 是三元层的横向光学声子模，(c)去局域的 F 带和超晶格周期 d 的依赖关系，水平实线代表每个拉曼谱的背景，当 d 减小到 120 Å 以下，出现 F 带结构，归属去局域的光学声子. 去局域的 LO_1 声子在样品 6，7 中强度较高，分别归于和三元能隙的近共振以及较厚的三元层(128Å)[137].

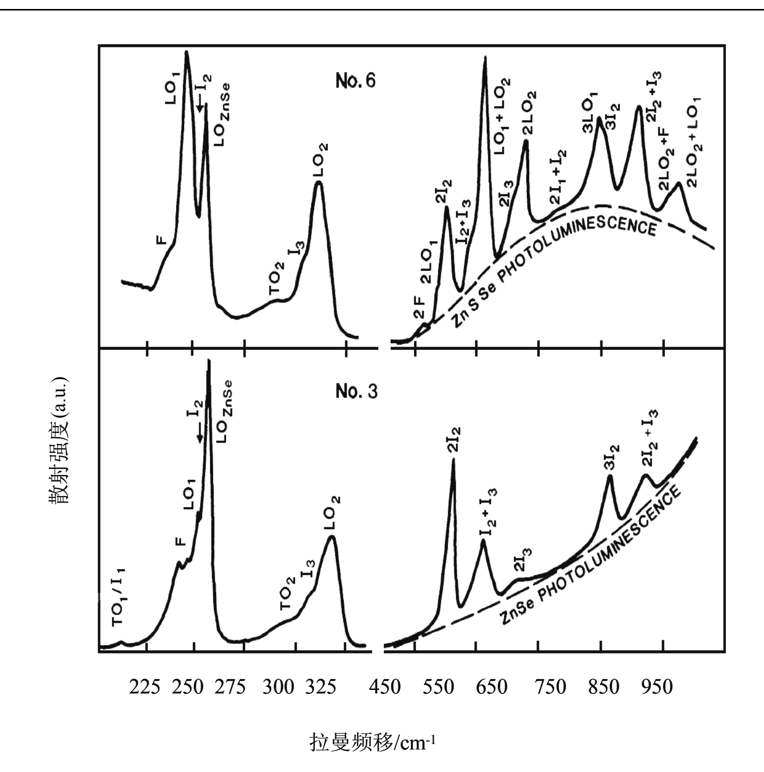


图 11-7-4　两类超晶格样品 3 和 6(表 11-7-1 示出了有关超晶格参量)的谐波拉曼谱，在 400 cm^{-1} 以上，拉曼谱分别叠加在 ZnSe 和 ZnSSe 的发光谱上[137].

图 11-7-4 给出了 ZnSe/ZnS_xSe_{1-x} 超晶格两个样品 3 和 6 的谐波拉曼光谱，当激发能量接近两个超晶格层的能隙时，界面模产生共振响应，谐波谱叠加在光致发光谱鼓包上面. I_i 模引起的谐波谱与 ZnSe，ZnS_xSe_{1-x} 能隙共振，而 LO_i 模只与 ZnS_xSe_{1-x} 能隙共振. 样品 6 的光致发光谱是由于穿过二元层能隙(E_0=2.91 eV)产生的辐射跃迁(相对于 413.1 nm 激发线斯托克斯频移为 750 cm^{-1}). 而样品 3 具有较小的 ZnSe 层厚 d_{ZnSe} 和较大的 x 值，其能隙 E_0 产生移动，ZnSe 层的基本能隙移到较高的能量，能隙约为 2.83 eV，光致发光峰相对于 413.1 nm 的激发，斯托克斯频移为 1400 cm^{-1} 左右. 没有记录到 LO_{ZnSe} 模的谐波谱. 原因之一是散射光子能量没有象样品 6 那样正好和能隙能量重叠. 观察到界面模说明由于界面的缺陷使得波矢守恒破缺. 上述这些模的研究显然可以用来表征 ZnSe/ZnS_xSe_{1-x} 超晶格界面的质量.

11.7.3　InSb/$In_{1-x}Al_xSb$ 超晶格的共振拉曼散射

共振拉曼散射研究半导体超晶格可获得超晶格的振动性质，结晶质量，超晶格层的应变，合金层的有序特性以及超晶格的电子态等，尽管不能精确地测定跃

迁能，然而能够了解电子态是否局域在量子阱，或者延伸到整个超晶格. 这是因为电子态通过光学晶格振动形成的调制表征每一层的类型，几乎不受超晶格周期的影响[141,142]. 共振拉曼散射研究了 $GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs$ 异质结布里渊区中心的振动特性[143]，电子反射法研究了非布里渊区中心的带间跃迁，在 $GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs$ 超晶格观测到 $\bar{E}_1$，$\bar{E}_1+\bar{\Delta}_1$，$\bar{E}_2$ 电子跃迁[144]以及在 GaSb/AlSb 超晶格与 GaSb，AlSb 层有关的电子结构，两个 E_1 跃迁带局域在交替层中[145].

对于闪锌矿型晶体(001)面的背散射，允许的和禁止的 LO 声子散射的拉曼张量为[146~148]

$$\vec{\boldsymbol{R}}=\begin{pmatrix} a_{\mathrm{F}} & a & 0 \\ a & a_{\mathrm{F}} & 0 \\ 0 & 0 & a_{\mathrm{F}} \end{pmatrix} \tag{11.7.5}$$

其中 a 是形变势和电光贡献(夫留里希相互作用的带间项)的和，对于 InSb 电光项的贡献是小的，而式(11.7.5)的对角项 a_{F} 是夫留里希相互作用的带内项[146,147]，或者由表面场诱发的结果[149].

杂质诱发的拉曼张量为

$$\vec{\boldsymbol{R}}_{\mathrm{i}}=\begin{pmatrix} a_{\mathrm{i}} & 0 & 0 \\ 0 & a_{\mathrm{i}} & 0 \\ 0 & 0 & a_{\mathrm{i}} \end{pmatrix} \tag{11.7.6}$$

对于背散射组态 $z(y'y')\bar{z}$ 和 $z(y'x')\bar{z}$ 最终的拉曼张量分别为

$$R_{\mathrm{s}}'=|a_{\mathrm{F}}-a|^2+|a_{\mathrm{i}}|^2 \tag{11.7.7}$$

$$R_{\mathrm{s}}'=|a_{\mathrm{F}}+a|^2+|a_{\mathrm{i}}|^2 \tag{11.7.8}$$

因此所有可能的散射机制对拉曼强度的贡献均予以考虑，上式相加项进行平方处理是因为其终态不同的缘故[146,147].

实验中测量的拉曼强度受到光谱仪的响应和其他的实验的影响需进行校正，校正是通过样品替代法完成的[150]. 以极化率已知的纯硅作为基准样品[151]，利用文献提供的数据[152]对相对于合金层强度的超晶格结构 InSb 顶层的光吸收进行校正.

图 11-7-5(a)是 InSb 外延膜的拉曼光谱，188 cm^{-1} 和 180 cm^{-1} 峰分别属于一级 LO 和 TO 声子，后者相当弱，因为在实验测量的组态，散射近乎禁止的 378 cm^{-1}

峰是 LO 声子的一级谐波，即 2LO 声子. InSb 除了基本的直接带隙 E_0=0.17 eV，还有两组直接临界点，即 E_1 能隙和自旋轨道分裂对应的能量 $E_1+\Delta_1$. 这是归于沿[111]方向上自旋-轨道分裂价带和导带之间的跃迁. 根据实验数据[153,154]，计算得到室温下 E_1=1.86 eV，$E_1+\Delta_1$=2.37 eV，接近于实验测量的平均值 1.85 eV 和 2.39 eV[155]. InSb 外延层的拉曼截面和入射能量间的关系说明 LO 和 2LO 声子在这两个能量产生共振. 在图 11-7-5(b)所示的 $In_{0.56}Al_{0.44}Sb$ 合金外延膜的拉曼光谱中观察到两个强的 LO 峰(183 cm^{-1} 和 306 cm^{-1})，前者是类 InSb LO 声子，后者是类 AlSb LO 声子. 峰位在 40 cm^{-1}，130 cm^{-1} 和 350 cm^{-1} 的弱结构是二级拉曼谱. $In_{0.56}Al_{0.44}Sb$ 合金声子频率和 浓度 x 的依赖关系表明，x = 0.44 时体块材料的类 AlSb LO 频率在 312.6 cm^{-1} [156]，降到了外延层时的 306 cm^{-1}，表明超晶格膜生长期间出现了不完全的弛豫. 类 InSb 模和类 AlSb 模的出现是共振增强的结果. 图 11-7-5(c)给出了 $In_{0.56}Al_{0.44}Sb$ 合金层两个主要的光学振动的拉曼效率. 箭头代表相应的体合金材料 E_1，$E_1+\Delta_1$ 的光学能隙的位置，虚线是拟合理论的结果[152,153]. 在合金层中 LO 声子的增强显然比在纯 InSb 层中的增强小，峰位相应地移到较高的频率，大致等于 InSb 和 $In_{0.56}Al_{0.44}Sb$ 的能隙 E_1 和 $E_1+\Delta_1$ 的差[157]. 11-7-5(d)比较了 $In_{0.56}Al_{0.44}Sb$ 外延层和 InSb/$In_{0.56}Al_{0.44}Sb$ 超晶格中类 InSb 和类 AlSb 光学声子与入射激光关系的共振拉曼效率. 显然在共振条件下超晶格中的 LO 声子模比外延膜中的强度小 2~3 倍，这是与超晶格合金层中的张应力有关[153,156]. 在应力下 InSb 中 LO 声子的散射强度降低[161]. 类似的强度下降率在体块 GaSb 的 LO 声子以及生长在 GaAs (001)上的 GaSb/AlSb 超晶格中也观察到[162].

超晶格中和体块材料中的共振峰能量具有如下关系[163]：

$$E_{\mathrm{R}}(e,d)=E_{\mathrm{R}}^{\mathrm{bulk}}+\Delta_{\mathrm{s}}(e)+\Delta_{\mathrm{c}}(d) \tag{11.7.9}$$

式(11.7.9)右边第二第三项$\Delta_s(e)$和$\Delta_c(d)$分别代表应变和声子限制效应产生的频移. 如果采用参考文献[163]中对 InSb 采用的关系$\Delta_s(e)$=3.016e eV(Δ_s 的单位 eV)和参考文献[159]估计的应变 e 值，则应变引起的频移$\Delta_s(e)$=0.043 eV；从共振最大值经应变校正后的位置与 InSb/$In_{0.56}Al_{0.44}Sb$ 超晶格阱宽 d^{-2} 的关系，得到声子限制效应对频移的贡献$\Delta_c(d)$=0.011 eV. 总计频移值等于 0.054 eV，和实验上对超晶格和合金层(具有相同的 Al 含量)测量的 E_1 和 $E_1+\Delta_1$ 能隙附近共振峰的位置得到的频移 0.05 eV 吻合得相当好.

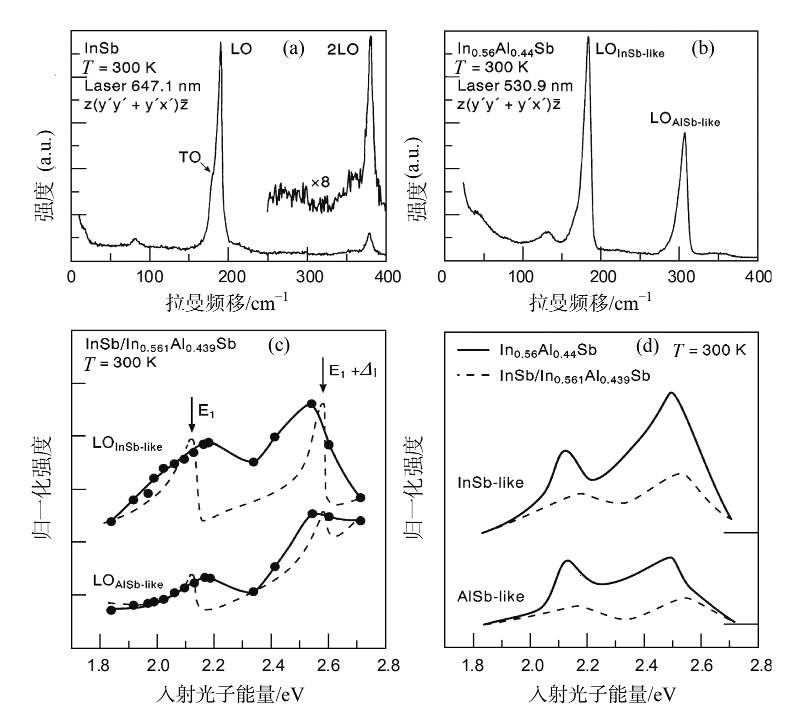


图 11-7-5　(a)InSb 外延层的拉曼光谱(激光激发波长 647.1 nm)，(b)$In_{0.56}Al_{0.44}Sb$ 外延层的拉曼光谱(激光激发波长 530.9 nm)，(c)InSb/$In_{0.56}Al_{0.44}Sb$ 超晶格类 InSb LO 模和类 AlSb LO 模的拉曼界面的共振. 箭头代表相应的体块合金材料 E_1，$E_1+\Delta_1$ 的光学能隙的位置，虚线是拟合理论的结果[158,159]，(d)$In_{0.56}Al_{0.44}Sb$ 超晶格的类 InSb 和类 AlSb LO 模的拉曼效率和入射激光能量的关系[160].

参　考　文　献

[1]　Campbell I H，Fauchet P M，Adar F. Mater Res Soc Symp Proc，1986，53: 311

[2]　Pollak F H. Test Meas World，May 1985: 120

[3]　Mohammad S N，Salvador A，Morkoc H. Proc of the IEEE，1995，83: 1306

[4]　Limmer W，Ritter W，Sauer R，Mensching B，Liu C，Rauschenbach B. Appl Phys Lett，1998，72: 2589

[5]　Kaschner A，Siegle H，Hoffmann A，Thomsen C，Birkle U，Einfeldt S，Homel D. MRS Internet J Nitride Semicond Res，1999，4S1，G3.57

[6]　Nipko J C，Loong C K，Balkas C M，Davis R F. Appl Phys Lett，1998，73: 34

[7]　Demangeot F，Frandon J，Renucci M A，Meny C，Briot O，Aloumbard R L. J Appl Phys，1997，82: 1305

[8]　Harbeke G，Krausbauer L，Steigmeir E F，Widmer A E，Koppert H F，Neugebauer G N. J Electrochem Soc，1984，131: 675

[9]　Landa G，Carles R，Renucci J B. Proc 18th Intern Conf Phys Semicond，Stockholm，1986: 1361

[10]　Tsu R. Proc. SPIE Intern Soc Opt Eng，1981，276: 78

[11]　Parayanthal P，Pollak F H. Phys Rev Lett，1984，52: 1822

[12]　Richter H，Wang Z P，Ley L. Solid State Commun，1981，39: 625

[13]　Gonzalez-Hernandez J，Azarbayejani G H，Tsu R，Pollak F H. Appl Phys Lett，1985，47: 1350

[14] Kirillov D，Mertz J L. Mater Res Soc Symp Proc，1983，43: 195

[15] Schwartz G P，Gualtieri G J，Dubois L H，Bonner W A，Ballman A A. J Electrochem Soc，1984，131: 1716

[16] Abstreiter G，Trommer R，Cardona M，Pinczuk A. Solid State Commun，1979，30: 703

[17] Hayashi S，Abe H. Jpn J Appl Phys，1984，23: 824

[18] Gaisler V A，Neizvestnyi I G，Sinyukov M P，Talochkin A B. JETP Lett，1987，45: 441

[19] Tamura A，Ichinokawa T. J Phys C，1983，16: 4779

[20] Duval E，Boukenter A，Champagnon B. Phys Rev Lett，1986，56: 2052

[21] Bermejo D，Cardona M. J Non-Cryst Solids，1979，32: 405

[22] Ovsyuk N N，Gorokhov E B，Grishchenko V V，Shebanin A P. JETP Lett，1988，47: 298

[23] Zang Y F，Tang Y H，Wang N，Yu D P，Lee C S，Bello I，Lee S T，Appl Phys Lett，1998，72: 1835

[24] Yu D P，Bai Z G，Ding Y，Hang Q L，Zang H Z，Wang J J，Zou H Y，Qian W，Xiong G C，Zhou H T，Feng S Q. Appl Phys Lett，1998，72: 3458

[25] Li B，Yu D，Zhang S L. Phys Rev B，1999，59: 1645

[26] Wang R P，Zhou W，Liu Y L，Pan，S H，Zhang H Z，Yu P，Zhang Z. Phys Rev B，2000，61: 16827

[27] Zhang S L，Ding W，Yan Y，Qu J，Li B，Li L Y，Yue K T，Yu D P. Appl Phys Lett，2002，81: 4446

[28] Piscanec S，Cantoro M，Ferrari A C，Zapien J A，Lifshift Y，Lee S T，Hofmann S，Robertson J. Phys Rev B，2003，68: R241312

[29] Gupta R，Xiong Q，Adu C K，Kim U J，Eklund P C. Nano Lett，2003，3: 627

[30] Bhattacharyya S，Samui S. Appl Phys Lett，2004，84: 1564

[31] Richter H，Wang Z P，Ley L. Solid State Commun，1981，39: 625

[32] Campbell I H，Fauchet P M. Solid State Commun，1986，58: 739

[33] Maeda Y. Phys Rev B，1995，51: 1658

[34] Adu K W，Gutierrez H R，Kim U J，Sumanasekera G U，Eklund P C. Nano Lett，2005，5: 409

[35] Balkanski M，Wallis R F，Haro E. Phys Rev B，1981，28: 1928

[36] Hofmann S，Ducati C，Neill R J，Piscanec S，Ferrari A C. J Appl Phys，2003，94: 6005

[37] Mishra P，Jain K P. Phys Rev B，2000，62: 14790

[38] Liu J，Niu J，Yang D，Yan M，Sha J. Physica E，2004，23: 221

[39] Nilsson G，Nelin G. Phys Rev B，1972，6: 3777

[40] Takagahara T. Phys Rev Lett，1993，71: 3577

[41] Lamb H. Proc London Math Soc，1988，13: 189

[42] Duval E. Phys Rev B，1992，46: 5795

[43] Montagna M，Dusi R. Phys Rev B，1995，52: 10 080

[44] Fujii M，Kanzawa Y，Hayashi S，Yamamoto K. Phys Rev B，1996，54: R8373

[45] Tamura A，Higeta K，Ichinokawa T. J Phys C，1982，15: 4975

[46] Morisaki H，Ping F W，Ono H，Yazawa K. J Appl Phys，1991，70: 1869

[47] American Institute of Physics Handbook. 3rd ed. New York: McGraw-Hill，1972: 102

[48] Ovsyuk N N，Novikov V N. Phys Rev B，1996，53: 3113

[49] Montagna M，Dusi R. Phys Rev B，1995，52: 10 080

[50] Morales A M，Lieber C M. Science，1998，279: 208

[51] Shimada T，Hiruma K，Shirai M，Yazawa M，Haraguchi K，Sato T，Matsui M，Katsuyama T. Superlattices Microstruct，1998，24: 453

[52] Da Silva S W，Lubyshev D I，Basmaji P，Pusep Yu A，Pizani P S，Galzerani J C，Katiyar R S，Morell G. J Appl Phys，1997，82: 6247

[53] Haraguchi K，Hiruma K，Hosomi K，Shirai M，Katsuyama T. J Vac Sci Technol B，1997，15: 1685

[54] Shi W S，Zheng Y F，Wang N，Lee C S，Lee S T. Appl Phys Lett，2001，78: 3304

[55] Lee S T，Wang N，Zhang Y F，Tang Y H. MRS Bull，1999，24: 36

[56] Wang N，Tang Y H，Zhang Y F，Lee C S，Lee S T. Chem Phys Lett，1999，237: 299
[57] Zhang Y F，Tang Y H，Wang N，Lee C S，Bello I，Lee S T. Phys Rev B，2000，61: 4518
[58] Maani C，Mckinley A，Williams R H. J Phys C，1985，18: 4975
[59] Duke C B，Mailhiot C，Patron A，Li K，Bonapace C，Kahn A. Surf Sci，1985，163: 391
[60] Duke C B，Patron A，Ford W K，Kahn A，Carelli J. Phys Rev B，1982，26: 803
[61] Tulke A，Luth H. Surf Sci，1986，178: 131
[62] Feenstra R M，Martenson P. Phys Rev Lett，1988，61: 447
[63] Martenson P，Feenstra R M. Phys Rev B，1989，30: 7744
[64] Hunermann M，Geurts J，Richter W. Phys Rev Lett，1991，66: 640
[65] Lannin J S. Phys Rev B，1977，15: 3863
[66] Hunermann M，Pletschen W，Resch U，Rettweiler U，Richter W，Geurts J，Lautenschlager P. Surf Sci，1987，189/190: 322
[67] Harten U，Toennies J P. Europhys Lett，1987，4: 833
[68] Duke C B，Wang Y R. J Vac Sci Technol B，1989，7: 1027
[69] Thomas D G，Hopfield J J. Phys Rev，1968，175: 1021
[70] Scott J F. Rep Prog Phys，1980，43: 950
[71] Geschwind S，Romestain R. Light Scattering in Solids IV// Topics in Applied Physics. Vol. 54. Cardona M，Guntherodt G. Berlin: Springer，1984: 151
[72] Scott J F，张明生. 光散射谱作为固体材料半导体的探针. 物理学进展，1989，9: 228
[73] Sapega V F，Ruf T，Cardona M，Ploog K，Ivchenko E L，Mirlin D N. Phys Rev B，1994，50: 2510
[74] Sapega V F，Cardona M，Ploog K，Ivchenko E L，Mirlin D N. Phys Rev B，1992，45: 4320
[75] Mirlin D N，Sirenko A A. Sov Phys Solid State，1992，34: 108
[76] Sirenko A A，Ruf T，Cardona M，Yakovlev D R，Ossau W，Waag A，Landwehr G. Phys Rev B，1997，56: 2114
[77] Sirenko A A，Ruf T，Kurtenbach A，Eberl K. Proc of the 23th Intern Conf on the Physics of Semicond. Scheffler M，Zimmermann R. Singapore: World Scientific 1996: 1385
[78] Snelling M J，Blackwood E，McDonagh C J，Harley R T，Foxon C T B. Phys Rev B，1992，45: 3922
[79] Cardona M. J Phys Chem Solids，1963，24: 1543
[80] Weisbuch C，Hermann C. Phys Rev B，1977，15: 816
[81] Snelling M J，Flinn G P，Plaut A S，Harley R T，Tropper A C，Eccleston R，Phillips C C. Phys Rev B，1991，44: 11345
[82] Kalevich V K，Korenev V L. JETP Lett，1992，56: 253
[83] Ivchenko E L，Kiselev A A. Sov Phys Semicond，1992，26: 827
[84] Ruf T，Belitsky V I，Spitzer J，Sapega V F，Cardona M，Ploog K. Phys Rev Lett，1993，71: 3035
[85] Sirenko A A，Belitsky V I，Ruf T，Cardona M，Ekimov A I，Trallero-Giner C. Phys Rev B，1998，58: 2077
[86] Weisbuch C，Nishioka M，Ishikawa A，Arakawa Y. Phys Rev Lett，1992，69: 3314
[87] Burstein E，Weisbuch C. NATO Advanced Study Institute，Series B: Physics. Vol 340，Confined Electrons and Photons，New Physics and Applications. New York: Plenum Press，1995
[88] Dang L S，et al. Phys Rev Lett，1998，81: 3920
[89] Senellart P，Bloch J. Phys Rev Lett，1999，82: 1233
[90] Savvidis P G，et al. Phys Rev B，2000，62: R13278; Phys Rev Lett，2000，84: 1547
[91] Baumberg J J，et al. Phys Rev B，2000，62: R16247
[92] Tartakovskii A I，et al. Phys Rev B，2000，62: R2283
[93] Muller M，Bleuse J，Andre R. Phys Rev B，2000，62: 16886
[94] Huang R，Tassone F，Yamamoto Y. Phys Rev B，2000，61: R7857
[95] Huang R，et al. Phys Rev B，2002，65: 165314
[96] Stevenson R M，et al. Phys Rev Lett，2000，85: 3680

[97] Stanley R P，Houdre R，Weisbuch C，Oesterle U，Ilegems M. Phys Rev B，1996，53: 10995
[98] Kelkar P，et al. Phys Rev B，1996 52: R5491
[99] Fisher T A，et al. Solid State Electron，1996，40: 493
[100] Norris T B，et al. Phys Rev B，1994，50: 14663
[101] Wang H，et al. Phys Rev B，1995，51: 14713
[102] Jacobson J，et al. Phys Rev A，1995，51: 2542
[103] Deng H，Weihs G，Santori C，Bloch J，Yamamoto Y. Science，2002，298: 199
[104] Savona V，Weisbuch C. Phys Rev B，1996，54: 10 835
[105] Whittaker D M. Phys Rev Lett，1998，80: 4791
[106] Shchegrov A V，Bloch J，Birkedal D，Shah J. Phys Rev Lett，2000，84: 3478
[107] Savona V，et al. Phys Rev Lett，1997，78: 4470
[108] Vollhardt D，Wölfle P. Phys Rev B，1980，22: 4666
[109] Glutsch S，Bechstedt F. Phys Rev B，1994，50: 7733
[110] Huang K，Zhu B F. Long Wavelength Optic Vibrations in a Superlattice. Phys Rev B，1988，38: 2183
[111] Huang K，Zhu B F. Dielectric Continum Model and Frolich Interaction in Superlattice. Phys Rev B，1988，38: 13377
[112] Huang K，Zhu B F，Tang H. Microscopic Theory of Optical Phonon Raman Scattering in Quantum Well Systems. Phys Rev B，1990，41: 5825
[113] Stradling R A. Brazilian J Phys，1996，26: 7
[114] Choi H K，Eglash S J. Appl Phys Lett，1991，59: 1165
[115] Choi H K，Eglash S J. Appl Phys Lett，1991，61: 1154
[116] Le H Q，Turner G W，Eglash S J，Choi H K，Coppeta D A. Appl Phys Lett，1994，64: 152
[117] Eglash S J，Choi H K. Appl Phys Lett，1994，64: 833
[118] Kurtz S R，Bielfeld R M，Dawson L R，Baucom K C，Howard A J. Appl Phys Lett，1994，64: 812
[119] Baranov A N，Imentkov A N，Sherstnev V V，Yakovlev Y P. Appl Phys Lett，1994，64: 2480
[120] Miles R H，Chow D K，Zhang Y H，Brewer P D，Wilson R G. Appl Phys Lett，1994，66: 1921
[121] Zhang Y H. Appl Phys Lett，1995，66: 118
[122] Lee H，York P K，Menna P J，Martinelli R U，Garbuzov D Z，Narayan S Y，Connolly J C. Appl Phys Lett，1995，66: 1942
[123] Tang P J P，Pullin M J，Chung S J，Phillips C C，Stradling R A，Norman A G，Li Y B，Hart L. Semicond Sci and Techn，1995，10: 1177
[124] Pullin M J，Tang P J P，Phillips C C，Li Y B，Norman A G，Stradling R A. Int Conf on Narrow Gap Semicon(Santa Fe) IoP Conf Series，1995，144: 8; SPIE Meeting on Optoelectronics (San Jose)，1995, 2397: 398
[125] Sitori C，Capasso F，Faist J，Sivco D L，Hutchison A L，Cho A Y. Appl Phys Lett，1995，66: 4
[126] Faist J，Capasso F，Sitori C，Sivco D L，Hutchison A L，Cho A Y. Appl Phys Lett，1995，66: 538
[127] Sitori C，Capasso F，Faist J，Sivco D L，Hutchison A L，Cho A Y. Appl Phys Lett，1995，66: 3242
[128] Le H Q，Sanchez A，Arias J M，Zandian M，Zucca R R，Liu Y Z. Int Conf on Narrow Gap Semicon(Santa Fe) IoP Conf Series，1995，144: 24
[129] Shi Z，Tacke M，Lambrecht A，Bottner H. Appl Phys Lett，1995，66: 2537
[130] Osbourn G C. J Appl Phys，1982，53: 1586
[131] Anatassakis E，Pinczuk A，Burstein E，Pollak F H，Cardona M. Solid State Commun，1970，8: 133
[132] Cerdeira F，Buchenauer C J，Pollak F H，Cardona M. Phys Rev B，1972，5: 580
[133] Bean J C，Sheng T T，Feldman L C，Fiory A T，Lynch R T. Appl Phys Lett，1984，44: 102
[134] Cerdeira F，Pinczuk A，Bean J C，Batlog B，Wilson B A. Appl Phys Lett，1984，45: 1138
[135] Madelung O，Schulz M，Weiss H. Landolt-Bornstein Tablea. Vol 17a. Berlin: Springer，1982
[136] Brafman O，Chang I F，Lengyel G，Mitra S S，Carnall E. Phys Rev Lett，1967，19: 1120

[137]　Olego D J，Shahzad K，Cammack D A，Cornelissen H. Phys Rev B，1988，38: 5554
[138]　Sood A K，Menendez J，Cardona M，Ploog K. Phys Rev Lett，1985，54: 2111; 1986，56: 1753
[139]　Vagelatos N，Wehe D，King J S. J Chem Phys，1979，60: 3613
[140]　Jusserand B，Paquet D，Regreny A. Phys Rev B，1984，30: 6245
[141]　Abstreiter G，Bauser E，Fischer A，Ploog K. Appl Phys，1978，16: 345
[142]　Zucker J E，Pinczuk A，Chemla D S，Gossard A，Wiegmann W. Phys Rev B，1984，29: 7065
[143]　Esaki L. Proc of 17th Intern Conf on Phys of Semicond. Chadi J D，Harrison W A. New York: Springer Verlag，1985: 473
[144]　Mendez E E，Chang L L，Landgren G，Ludeke L，Esaki L，Pollak F H. Phys Rev Lett，1981，46: 1230
[145]　Mendez E E，Chang C A，Takaoka H，Chang L L，Esaki L. J Vac Sci Technol B，1983，1: 152
[146]　Menendez J，Cardona M. Phys Rev B，1985，31: 3696
[147]　Menendez J，Vina L，Cardona M，Anastassakis E. Phys Rev B，1985，32: 3966
[148]　Dreybrodt W，Richter W，Cardona M. Solid State Commun，1972，11: 1127
[149]　Pinczuk A，Burstein E. Phys Rev Lett，1968，21: 1073
[150]　Cardona M. Light Scattering in Solids II. Cardona M，Guntherodt G. Berlin: Springer Verlag，1982: 19
[151]　Compaan A，Trodahl H J. Phys Rev B，1984，29: 793
[152]　Madelung O，Von der Osten W，Rossler U. Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology. Madelung O，Landolt-Bornstein，New Series，Group III，Vol 22，Pt a，Berlin: Springer Verlag，1987
[153]　Logothetidis S，Vina L，Cardona M. Phys Rev B，1985，31: 947
[154]　Varshni Y P. Physica(Utrecht)，1967，34: 149
[155]　Refs. 2，4，6，13 and 43 in [149]
[156]　Gnezdilov V P，Lockwood D J，Webb J B. Phys Rev B，1993，48: 11228
[157]　Isomura S，Prat F G D，Woolley J C. Phys Status Solidi B，1974，65: 213
[158]　Menendez J，Vina L，Cardona M，Anastassakis E. Phys Rev B，1985，32: 3966
[159]　Cardona M. Light Scattering in Solids II. Cardona M，Guntherrodt G. Topics in Applied Physics Vol 50，Berlin: Springer Verlag，1982: 19
[160]　Gnezdilov V P，Lockwood D J，Webb J B. Phys Rev B，1993，48: 11234
[161]　Richter W，Zeyher R，Cardona M. Phys Rev B，1978，18: 4312
[162]　Jusserand B，Voisin P，Voos M，Chang L L，Mendez E E，Esaki L. Appl Phys Lett，1985，46: 678
[163]　Cerdeira F，Pinczuk A，Chiu T H，Tsang W T. Phys Rev B，1985，32: 1390
[164]　夏建白，朱邦芬. 半导体超晶格物理. 上海: 上海科学技术出版社，1995
[165]　Schreder B，Bischof T，Lermann G，Waltner P，Materny A，Kiefer W，Bacher G，Forchel A，Landwehr G，Spanhel L. Linear and Nonlinear Raman Spectroscopy on Ⅱ-Ⅵ Semiconductor Quantum Wires and Dots. Chin J Light Scattering(光散射学报)，2000，11: 387
[166]　黄大鸣，刘晓晗，蒋最敏等. SiGe/Si 应变层超晶格的结构和光散射特性. 光散射学报，1996，8: 63

第 12 章　表面增强拉曼光谱学

本章涉及的是在拉曼光谱学中发展起来的一门新兴的技术科学分支-表面增强拉曼散射光谱学(SERS). 首先简要地介绍表面增强拉曼散射的发展历史过程(特别引人注目的是 SERS 的单分子检测以及针尖增强拉曼光谱), 比较 SERS 和常规拉曼散射的差异, 表列具有表面增强效应的吸附分子和衬底构成的 SERS 系统, 论述 SERS 的理论研究状况: SERS 的经典电磁增强机制, 包括单粒子共振模型(孤立球形粒子, 孤立椭球粒子)模型, 双粒子相互作用模型, 集体集体共振模型(金属表面鼓包共振, 金属岛屿膜集体共振, 光栅共振以及表面粗糙效应); SERS 的电荷转移化学增强机制, 包括化学吸附分子的能级过程, 电荷注入金属和从金属抽出过程, 光子驱动共振电荷转移效应. 并结合该机制讨论光滑表面的化学增强问题; 介绍实验上 SERS 的活性衬底系统和表面增强拉曼散射二维测量技术; 单分子和单纳米粒子表面增强拉曼系统和拉曼光谱和单分子吸附在金属粒子集聚体的巨增强理论; 最后讨论针尖增强近场拉曼散射, 包括原理, 局域场分布, 针尖制备, 测量技术以及通过实例分析针尖增强近场拉曼谱. 有关本章的评述论文和专著见参考文献[5], [35]~[49], [94], [105], [108], [112], [117], [134]~[138].

12.1　表面增强拉曼散射概况

12.1.1　发展简史

1974 年弗莱希曼等首次发现表面增强拉曼效应, 在溶液中观察到吸附在粗糙的银表面的吡啶分子 C_5NH_5(一个苯分子中一个羟基 OH 为 N 所替代)具有强的拉曼散射[1]. 这是表面增强拉曼散射(SERS)的实验依据. 弗莱希曼等将增强的原因归于粗糙的衬底增加了银电极的有效表面积, 吸附分子数大大增加的结果. 1977 年两个研究组独立地观察到大的拉曼增强, 他们认为不能用散射粒子数的增加予以解释, 而是归于吡啶分子吸附在银表面引起吡啶分子拉曼散射截面大大增加的结果[2,3]. 此后至八十年代初期 SERS 的研究比较活跃, 人们发现许多分子如 CN, CO, Cl, SCN, O_2, H_2 等具有大的增强截面, 许多金属构成的衬底如 Ag, Cu, Au, Pt, Ni, Hg 等具有强的增强效应. 吸附分子在 Cu, Ag Au 衬底上的增强达到 10^4~10^6, 在其他的金属衬底上引起的增强 10^2~10^4 范围. 实验和理论上对诸如以下的问题进行了研究: 表面增强的程度和激发的能量以及与金属衬底的性质存在何种关系, 金属表面的粗糙度对拉曼增强起什么样的作用及其缘由, 不同的衬底具有几个量

级的增强因子的差异之原因等. 这一期间对 SERS 机制问题进行活跃的讨论, 确认如下两类机制主宰表面增强效应: 一类是经典的电磁(EM)增强机制, 另一类是电荷转移(CT)化学增强机制. 它们能够解释SERS的许多实验结果. 对于前者物理增强机制, 人们提出了多种模型予以研究, 包括单粒子(球形, 椭球形)模型, 鼓包, 岛屿, 光栅等粗糙表面, 纳米结构金属表面等的集体共振模型; 对于后者化学增强机制则讨论了激光照射产生的电荷注入金属或从金属中抽出, 伴随吸附分子的振动以及光子驱动的共振电荷转移等模型. 20 世纪 80 年代后期 SERS 研究出现了低潮. 这是因为实验上发现的一些新的现象不能运用现有的 SERS 理论很好解释, 进一步扩展活性金属衬底受到限制, 因而面临深入研究的困难.

20 世纪 90 年代后期, SERS 的研究具有新的起色. 这是归于 SERS 光谱学领域重要的发展: 单分子 SERS 光谱的观察检测[4~6], 在一系列纯过渡金属(第Ⅷ副族元素, 例如 Fe, Co, Ni, Ru, Rh 等)体系观察到 SERS 效应[7,8]以及针尖增强拉曼光谱(TERS)技术的实现[9~13]. 单个罗丹明分子在银胶纳米颗粒上实现巨拉曼增强效应, 其增强因子达到了 10^{14}~10^{15} 数量级. 针尖增强拉曼将 SERS 活性的金属制成原子力显微镜(AFM)和扫描隧道显微镜(STM)的针尖对吸附于衬底上针尖下区域的分子增强了局域场, 从而产生大的拉曼增强效应. TERS 大大增加了 SERS 测量的空间分辨率和检测灵敏度. 对于这样的巨拉曼增强效应, 理论上提出了新的模型: 考虑将一个分子置入两个或者几个电磁互作用粒子形成的微腔中, 产生巨电磁场[14~17]. 这一计算引出了多极等离子体共振有关的所谓的活性位置即“热点”(hot spot)新概念. 在那些位置拉曼放大能够达到 10 个数量级. 电磁场在微腔中强烈的不均匀性产生高阶多极, 假如电磁场的多极展开计算到第 48 级, 吡啶分子吸附在两个银球之间的拉曼增强达到 10 个数量级[18]. 然而这一模型尚不能解释激光激发离开等离子共振时观察到的强 SERS 信号[19~21]. 单层亚甲基蓝燃料分子吸附在金纳米棒构成的阵列上的拉曼增强效应研究表明[22], 当入射场垂直于纳米棒轴偏振, 观察到由于偶极等离子共振引起的单个等离子带; 当入射场沿金纳米棒偏振, 则观察到几个带, 其强度、波长和纳米棒长度有关. 它们被指认为奇数多极等离子体共振[23~26]. 这些在微腔内产生的大的多极共振是电场在腔内的极度不均匀性引起的[16].

SERS 技术是表面科学、表面物理化学、纳米科学等科学技术研究的重要技术. 结合表面增强的其他效应, 如表面红外增强效应, 表面增强二次谐波效应, 表面增强和频效应的研究进展, 预期 SERS 的实验和理论研究将推向新的层次.

12.1.2　SERS 和常规拉曼散射的比较

为说明表面增强拉曼散射的特点, 图 12-1-1 比较了常规拉曼散射(a)和表面增强拉曼散射(b). 其中下标“1”表示常规拉曼过程的相关参量, 下标“2”表示表

面增强拉曼散射过程的相关参量. 现在我们讨论它们的散射特点.

常规拉曼散射的强度有

$$I_1(\omega_s) \propto N_1 I_1(\omega_i)\sigma_f \tag{12.1.1}$$

其中 N_1 是常规拉曼散射中入射激光照射到的分子数, σ_f 是自由分子的拉曼散射

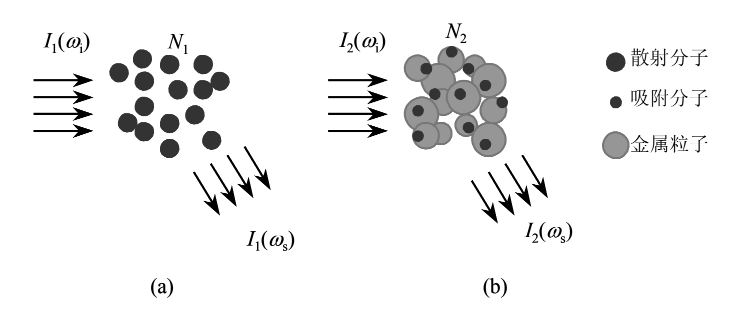


图 12-1-1　(a)常规拉曼散射和(b)表面增强拉曼散射的示意图: N、$I(\omega_i)$、$I(\omega_s)$分别是参与拉曼散射的分子数、入射光强度和散射光强度. 下标“1”有关的参量属于常规拉曼过程: 下标“2”有关的参量属于表面增强拉曼过程.

截面. 式(12.1.1) 说明散射强度和散射分子的数目, 入射光的强度, 自由分子的拉曼散射截面呈正比关系. 由于σ_f 很小, 每个分子的散射截面~10^{-30} cm^2, 比荧光染料的散射截面~10^{-16} cm^2 小 14 个数量级. 因而散射的粒子数至少达到 10^8 才可能得到可测量的拉曼强度. 根据式(12.2.1)粗略估计, 单个分子的散射强度和入射强度的比值$\propto N_2 \cdot 10^{-30}$ cm^2.

表面增强拉曼散射的强度为

$$I_2(\omega_s) \propto N_2 I_2(\omega_i) I_2(\omega_s) \propto N_2 \cdot I_1(\omega_i)\sigma_a F(\omega_i)\cdot F(\omega_s) \tag{12.1.2}$$

式中 N_2 是 SERS 过程中参与的散射分子数, $F(\omega_i)$和 $F(\omega_s)$分别是在激光入射场和斯托克斯散射场下的场增强因子, σ_a 是吸附分子的增强拉曼截面, 即化学增强截面. 图 12-1-1(b)中金属粒子的大小范围是 10~100 nm. 如果考虑的是由染料吸附分子和金属银构成的系统, 尽管 SERS 中参与散射的粒子数 N_2 比常规拉曼散射涉及的散射分子数 N_1 少得多, 但是由吸附分子的增强拉曼截面σ_a~200, $\sigma_a F(\omega_i) F(\omega_i)$项的贡献得到的单个分子的拉曼增强因子是 10^{14}~10^{15}[4~6], 说明表面增强拉曼散射比常规拉曼散射的检测灵敏度高得多.

12.1.3　SERS 的吸附分子和衬底

研究发现愈来愈多的吸附分子和金属、非金属衬底(包括纳米结构衬底)构成的体系具有 SERS 效应. 表 12-1-1 列出了一些具有 SERS 效应的吸附分子和衬底.

这些吸附分子和衬底构成的表面增强拉曼散射体系可以通过电磁增强机制，电荷转移增强机制或者这两类增强的共同效应予以解释.

表 12-1-1　一些具有 SERS 效应的吸附分子和衬底体系

吸附分子	衬(基)底
吡啶, CN-, CO, PMT, R6G, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, $[Pb(PAN)^2]$, TAA	Ag
吡啶	$Ag_{1-x}Pd_x(x\leqslant 0.04)$
巯基苯氨	Ag 纳米壳层
苯四甲酸二酐(PMDA)	Cu(111), Cu(100)
CN-, 噁嗪, SWCNTs, 有机硒化合物(BSe, BPSe 等), 焦黄油蓝(BCB), 硫醇/二硫化物	Au
亚甲蓝	Au 纳米棒阵列
CO, O_2, H_2, CN-, SCN-, Cl-, Br-, 吡啶, 吡嗪, 硫脲	Pt
SCN-, 吡啶, 吡嗪, 硫脲(TU), 苯吡三唑	Fe
CO, SCN-, 吡啶, 吡嗪, 硝基苯	Ni, Co
吡啶, 苯，环己烷	Hg，Cd
CO, SCN-, 吡啶,	Rh
CO, SCN-, 吡啶,	Ru, Pd
CO	Pt(Ir), Pt(Ru), Pt(Sn)
H_2	Si

12.1.4　SERS 的理论研究

SERS 除了在实验上进行广泛深入的研究外，在理论方面也开展了大量的研究工作. 例如采用了如下的理论进行模型研究和数值计算. 一级矢量理论技术研究光学多层结构的体散射[27]，SERS 研究中的差分方法[28]、R 矩阵、S 矩阵代数的光栅差分理论[29]，层状衍射光栅的递归矩阵代数[30]，表面积分方法研究金属和介电粗糙表面的散射[31]，随机光栅表面的增强背散射[32]，物理光学的散射和衍射[33]，耦合波理论研究金属表面光栅的严格的耦合波分析[34]，微腔内电场的强烈不均匀性[16]等.

12.2　SERS 经典电磁增强

SERS 的经典电磁增强机制是：衬底上束缚的金属具有电磁模，这些模局域在金属表面附近，并具有大的场振幅. 当入射光子、散射光子激发这些模时，吸附分子经受了以入射光子、散射光子的频率变化的有效场的强烈作用，引起了电子光

子之间的交互作用, 从而增强散射截面. 如果金属表面是粗糙的, 则有效地产生大的电场. 在理想表面的情形下, 假如表面上没有吸附分子, 则入射场、散射场垂直于入射面的 s 光子和平行于入射面的 p 光子不能和表面模相耦合, 当表面存在吸附分子时, 它们之间的耦合则不等于零. 在靠近粗糙的表面, 例如岛屿、鼓包、针状物等, 由于局域的电磁模引起的局域场非常强, 吸附分子的极化效应强烈地改变入射光子场或散射光子场. 例如吸附分子所有的实虚偶极跃迁均能在金属中感应出镜像偶极子, 因此改变了电场, 增强拉曼散射截面.

金属导体的电子气的集体激发称作等离子体子. 该激发限于金属表面区域时呈表面等离子体子. 表面等离子体子在光栅表面呈传播型, 在球形粒子表面则是局域型的. 为了使入射光激发表面等离子体子, 要求金属表面粗糙或者具有曲率. 光栅的反射率在激发表面等离子体子的频率处陡峭下降. 表面等离子体子激发下光在金属表面处的电磁场大大得到增强: 入射激光场和散射拉曼场与表面的相互作用增强了拉曼散射截面, 在纳米结构的金属表面, 表面增强拉曼信号来自局域表面等离子体共振, 因而在纳米结构的表面产生强的电磁场.

先前有关电磁增强的理论研究将吸附分子当作靠近单个贵金属球或者椭球的一个可极化的点偶极子处理[50,51], 入射激光束产生的局域表面等离子体的激发导致入射场和拉曼散射场的增强, 计算得到了与实验吻合的 10^6 增强的结果. 贵(钱币)金属和碱金属作为 SERS 衬底是因为它们在共振条件处于可见光频率范围, 适用于拉曼光谱检测. 其他金属产生的等离子共振处于不同的电磁波谱范围, 因而在那些频率出现 SERS 效应.

电磁增强的模型主要来自两方面: 一是作用在分子上的入射电磁场通过金属粒子的极化引起的附加场得到增强, 二是辐射放大的拉曼场的分子使金属粒子极化, 这样的极化起到天线的作用, 进一步放大拉曼辐射场.

表征介质损耗的贵金属和碱金属介电函数的虚部在共振频率下很小, 低损耗的材料能保持更陡峭而强烈的共振. 金属衬底材料的选择只要满足如下的条件: 介电常量的实部满足与激光激发频率共振; 介电常量的虚部尽可能接近于零. 由于拉曼散射光的频率和入射激光的频率不同, 表面增强拉曼散射的增强基本上具有 $E_i^2E_s^2$ 关系, 其中 E_i 和 E_s 分别是激光入射场和拉曼散射场. 这两个场在小的频移下几乎与表面等离子体产生共振, 这就解释了为什么在高频振动带的强度下降. 表面等离子体可以由激光入射场激发, 也可以由拉曼场激发. 对于单个吸附分子, 当它离开半径为 r 的金属球顶的距离为 h 时, 增强因子具有关系 $G = [r/(r+h)]^{12}$, 对于单层分子情形, 增强因子 $G=[r/(r+h)]^{10}$. 对于曲率半径大的金属球, 该效应是长程型的, 对于曲率半径小的金属球, 该效应属于表面型的. SERS 的去局域化的特性的解释是: SERS 活性表面是由尺寸和形状不同的不均匀的粗造表面构成的, 在其上面吸附的分子具有各种不同的取向. 缺乏动态平均和多重散射是造成去局域

化的根源.

SERS 经典电磁增强机制采用了多种模型进行研究，它们包括单粒子(球形，椭球形)模型、集体共振模型(鼓包、岛屿、光栅等粗糙表面，纳米结构金属表面，分形表面等). 我们就上述几种代表性的模型进行讨论.

12.2.1　单粒子共振模型

1. 孤立球形粒子模型

图 12-2-1 给出了半径为 a，介电常量为ε的介质球(周围介质的介电常量为ε_0)的激发场和拉曼散射场在小粒子附近的偶极场. 在瑞利小粒子近似的条件下(粒子的线度小于入射波长($<\lambda_i/15$)，并且只考虑粒子的偶极模激发，距离 r 处与入射频率ω_i有关的激发场 $\boldsymbol{E}(\omega_i, r)$是所有的入射场 $\boldsymbol{E}_i(\omega_i, r)$和位于球心的偶极子场 $\boldsymbol{p}(\omega_i)$的和[52]. 偶极子场可以表示为

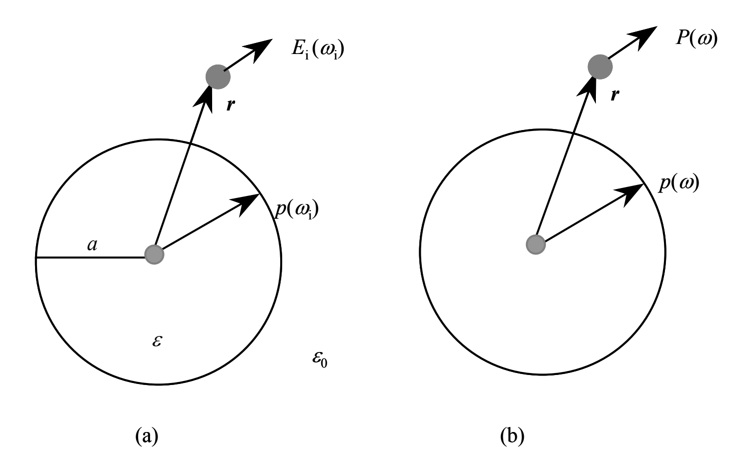


图 12-2-1　小粒子近似下的表面增强拉曼散射，(a)小粒子附近的电场，(b)拉曼散射场在小粒子附近的偶极场.

$$\boldsymbol{p}(\omega_i) = a^3 g_i \boldsymbol{E}_i(\omega_i, r) \tag{12.2.1}$$

$$g_i = \frac{\varepsilon(\omega_i)/\varepsilon_0(\omega_i) - 1}{\varepsilon(\omega_i)/\varepsilon_0(\omega_i) + 2} \tag{12.2.2}$$

其中 g_0 是在入射场下介电常量有关的增益因子.

激发场 $\boldsymbol{E}(\omega_i, r)$迫使在 r 处的分子振荡，振荡角频率为ω，偶极矩为$\alpha\,\boldsymbol{E}(\omega_i, r)$. 总的拉曼辐射由$\alpha\,\boldsymbol{E}(\omega_i, r)$和图 12-2-1(b)所示的处于球中心的 $\boldsymbol{p}(\omega)$相加.

$$\boldsymbol{p}(\omega) = a^3 g \boldsymbol{E}_d(\omega, 0) \tag{12.2.3}$$

$$g = \frac{\varepsilon(\omega)/\varepsilon_0(\omega)-1}{\varepsilon(\omega)/\varepsilon_0(\omega)+2} \tag{12.2.4}$$

式中g是振子振荡频率下的增益因子, $\boldsymbol{E}_{\rm d}$是不存在球时$r=0$处的$\alpha\boldsymbol{E}(\omega_{\rm i}, r)$场, $\boldsymbol{p}(\omega)$代表球的天线效应. 入射和辐射的共振出现于频率$\omega_{\rm i}$和ω处. 这时式(12.2.2)和(12.2.4)的分母很小: 当球处于真空中时, $\varepsilon_0=1$, 在$\omega_{\rm p}/\sqrt{3}$处, $\varepsilon(\omega)=1-\omega_{\rm p}^2/\omega^2$.

对于入射场$\boldsymbol{E}_{\rm i}$平行于位矢$\boldsymbol{r}$, $\boldsymbol{E}_{\rm i}$垂直于散射平面的几何配置, 吸附分子在$r=a$的球面处的拉曼增益[52]

$$G = 5|(1+2g_{\rm i})(1+2g)|^2 \tag{12.2.5}$$

如果单层分子吸附在介质球上, 而振荡电偶极矩垂直于球表面, 在90°散射几何配置下, 平均增强有

$$G = |(1+2g_{\rm i})(1+2g)|^2 \tag{12.2.6}$$

在共振条件下, 式(12.2.6)的增强和 $g_{\rm i}\cdot g$ 的平方有关. 我们分两种情形讨论: ①拉曼频移小时, $g\approx g_{\rm i}$, 因此 $G\approx g_{\rm i}^4$. 说明当入射激光的频率调谐到与小金属粒子的偶极表面产生等离子体共振时, 拉曼散射强度正比于场增强的四次方. 介质球的介电常量可以表示为$\varepsilon=\varepsilon_1+{\rm i}\varepsilon_2$(真空中$\varepsilon_0=1$), 如果对于$\varepsilon_1\approx-2$, $\varepsilon_2<<1$, 共振时 $|g_0|\approx 3/\varepsilon_2$, 因而$G\approx\varepsilon_2^{-4}$. 这一关系表明, 介电损耗$\varepsilon_2$越小, 经典增强越强. ②拉曼频移大时, g_0和 g不产生共振, 增益则很小. 负的ε_1值和小的ε_2值说明该材料的光学反射率高. 对于贵金属, 在频率范围低于带间跃迁时, 经典电磁增强较强, 对于过渡金属, 经典增强较弱.

拉曼增强G和金属球的大小的依赖关系计算得到, $r=500$ nm, $G=100$; $r=50$ nm, $G=10^4$; $r=5$ nm, $G=10^6$ [43]. 说明大球的增强因子小于小球的增强因子. 这是因为随着球的半径增加, 局域场和发射场均减小. 应指出大球的激发谱较复杂, 光子照射在大球上不仅激发球的偶极, 而且激发球的多极, 这时的拉曼强度对半径的依赖关系相当复杂.

在$\varepsilon_0=1$, $\varepsilon_1\approx-2$, $\varepsilon_2<<1$条件下, 计算得到最大的增强[53]

$$G_{\max} = 6[(\varepsilon_1-1)/\varepsilon_2]^4(a/r)^{12} \tag{12.2.7}$$

式(12.2.7)中r^{-12}依赖关系反映偶极子场立方倒数的4次方关系.

对于分子在粗糙薄膜表面的增强为[53]

$$G_{film} = \int f(\beta)\left|\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+\beta}\right|^4 {\rm d}\beta \tag{12.2.8}$$

其中β 是一个系数, $\varepsilon_1 = -\beta$ (对于球形共振$\beta = 2$, $f(\beta)$是共振频率的分布函数. 对于这个频率, $\varepsilon_1(\omega) = -2$, $f(2) \approx 0.1$, $\varepsilon_2 \approx 0.2$, 得到的拉曼增强大约 10^4.

2. 孤立椭球粒子模型

图 12-2-2 示出一个介电常量为ε的椭球置于介电常量为∞的导体上, 在椭球的顶上距离 h 处吸附一个分子. 假定所有的线度比入射激光的波长小, 拉曼增强的增益具有如下形式：

$$G = \left| 1 + \frac{(1-\varepsilon)\xi_0 Q_1'(\xi_1)}{\varepsilon Q_1(\xi_0) - \xi_0 Q_1'(\xi_1)} \right|^4 \tag{12.2.9}$$

其中 $\xi_0 = \dfrac{a}{(a^2 - b^2)^{1/2}}$， $\xi_1 = \dfrac{(a+h)}{(a^2 - b^2)^{1/2}}$， Q_1 是第二类勒让德函数, Q_1'是 Q_1 的导数.

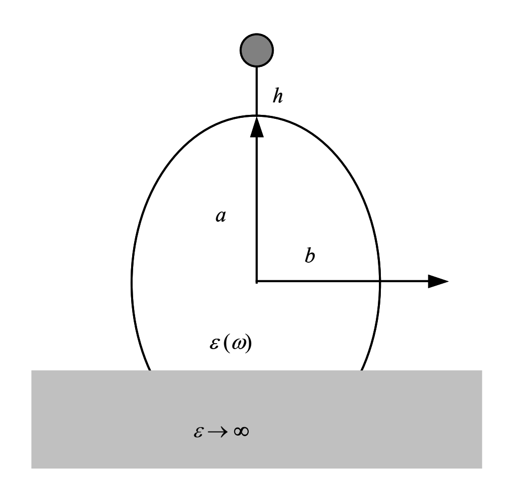


图 12-2-2　吸附分子, 金属椭球和理想导体(阴影区)的相对位置，分子和椭球长轴顶之间的距离 h, 椭球的长轴和短轴分别为 a 和 b，椭球的介电常量$\varepsilon(\omega)$, 导体的介电常量∞.

式(12.2.9)体现了表面等离子型增强, 入射频率满足如下表面等离子频率有关的条件:

$$\varepsilon(\omega_i) Q_1(\xi_0) - \xi_0 Q_1'(\xi_0) = 0 \tag{12.2.10}$$

比较小粒子条件下的共振条件 $\mathrm{Re}\,\varepsilon(\omega_R) + 2 = 0$, 增强因子和椭球长短轴的比率有着明显的依赖关系, a/b 从 1 增加到 7, Ag 椭球的共振频率从 3.5 eV 减小到 1.6 eV.

电磁共振增强的数量级为 $\mathrm{Im}\varepsilon(\omega_R)^{-4}$ [54], 增强因子中的主要项为

$$G_{\mathrm{m}}=[1-\varepsilon(\omega_{\mathrm{R}})]^4\left[\frac{\xi_0 Q_1'(\xi_1)}{\operatorname{Im}\varepsilon(\omega_{\mathrm{R}})Q_1(\xi_0)}\right]^4 \tag{12.2.11}$$

由于 Ag 在共振频率$\omega=\omega_{\mathrm{R}}$的介电常量虚部值小，拉曼增强则大.

对于回旋椭球体的理想金属情形，增强因子为[54]

$$G=\left|1-\frac{\xi_0 Q_1'(\xi_1)}{Q_1(\xi_0)}\right|^4 \tag{12.2.12}$$

金属是理想的导体，$\varepsilon(\omega)\to-\infty$，理想导体不可能建立电磁共振. 因而增强因子中形状因子起相当重要的作用. 如上所述，式(12.2.12)中ξ_0 和ξ与椭球的长短轴 a, b 以及金属球顶和吸附分子的距离 h 有关，增强因子 G 与表面的曲率相关.

由方程(12.2.9)可知，将控制形状增强的数量级$\varepsilon_0 Q_1'(\xi_1)/Q_1(\xi_0)$乘以在共振频率下的介电常量的虚部的倒数(这是决定共振增强的有效程度)，获得了数值很大的增强. 例如对于金属银，入射激光的频率ω = 2.03 eV，当 a/b = 5, h = 5 Å，则由公式计算得 $G=10^{11}$. 在这样的距离，镜像效应的贡献可以不考虑，由于局域场很大，需要考虑非线性效应. 实验上观察到的是 10^6 增强. 这个增强是否可以认为只有处在金属球顶端 1/5 吸附分子对增强效应有贡献有待实验证实.

增强因子 G 和吸附分子-金属球之间的距离 h 的依赖关系，体现了长程行为. 例如 a/b = 2 的回旋椭球体，分子极化率为 10 Å，入射激光频率ω_{I} = 3 eV，接近共振，当分子很靠近金属表面时 h = 5 Å, $G=10^9$；当 h = 25 Å, $G=2\times10^8$. 长程效应是电磁增强的普遍特性，在其他频率下具有相同的行为.

12.2.2 双粒子相互作用模型

单个金属球的局域电磁场经过处于共振时的激光的驱动，能够延伸到球外. 当存在两个球时，两个球保持在一定的距离会存在电磁相互作用，两个球的激发谱具有两个峰. 计算表明[55]，双共振的电磁能集中在两个球之间. 对于银，局域场乘积值(正比于局域场强度)在两球之间时 10 倍于单个球的值. 因而一个分子局域在两球之间时，拉曼增强因子是球没有相互作用时的 10^2 量级.

这样的共振电磁相互作用可以用来研究胶体溶液里布朗运动的动力学问题. 小孤立球的极化率像原子一样是各向同性的，相对于入射光束呈 90°的光不是去极化的. 两个球靠得很近时，产生的电磁相互作用使得极化率像双原子分子的极化率一样. 这样的体系具有两个重要的方向，一个沿中心连线方向，另一个沿入射场的极化方向. 各向异性引起 90°散射的去极化. 去极化强度与这对球的相对位置有关. 在溶液情形可直接测量它们的布朗运动. 实验上进行仔细测量可以检验

布朗运动的动态理论，合理地解释这一过程相当于单原子流体光散射中感生去极化碰撞.

12.2.3　集体共振模型

在经典表面等离子体增强中，共振结构之间的集体相互作用是值得考虑的一种模型. 代表性的是金属表面鼓包集体共振、金属岛屿膜集体共振、光栅共振和粗糙表面共振.

1. 金属表面鼓包共振

在介质母体中鼓包表面由一层过渡金属层替代形成复合材料. 复合介质的有效介电常量满足[56]

$$\frac{\varepsilon_{\mathrm{e}}(\omega)-\varepsilon_{\mathrm{m}}}{\varepsilon_{\mathrm{e}}(\omega)+2\varepsilon_{\mathrm{m}}}=q_{\mathrm{v}}\frac{\varepsilon(\omega)-\varepsilon_{\mathrm{m}}}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_{\mathrm{m}}} \tag{12.2.13}$$

其中ε_{e}是有效介电常量，$\varepsilon(\omega)$是金属球的介电常量，ε_{m}是介质母体的介电常量，q_{v}是复合材料被金属球填充的体积分数. ε_{e}的奇异点称作“传导共振”，这是$\omega=\omega_{\mathrm{R}}$时，所有球的耦合偶极子模. 共振频率满足如下关系：

$$\varepsilon(\omega_{\mathrm{R}})=-\varepsilon_{\mathrm{m}}\frac{2+q_{\mathrm{v}}}{1-q_{\mathrm{v}}} \tag{12.2.14}$$

金属球的介电常量为

$$\varepsilon(\omega)=\varepsilon_{\mathrm{ib}}-\frac{\omega_{\mathrm{p}}^{2}}{\omega} \tag{12.2.15}$$

式中$\varepsilon_{\mathrm{ib}}$是带间贡献，第二项是自由电子贡献($\omega_{\mathrm{p}}$是等离子体角频率)，则共振波长有

$$\lambda_{\mathrm{R}}=\lambda_{\mathrm{p}}\left(1+\varepsilon_{\mathrm{ib}}+\frac{2+q_{\mathrm{v}}}{1-q_{\mathrm{v}}}\varepsilon_{\mathrm{m}}\right)^{1/2} \tag{12.2.16}$$

其中λ_{p}是等离子体波长

$$\lambda_{\mathrm{p}}=\frac{2\pi c}{\omega_{\mathrm{p}}} \tag{12.2.17}$$

由式(12.2.16)可知，随q_{v}从 0 增加到 1，λ_{R}从$\lambda_{\mathrm{p}}(1+\varepsilon_{\mathrm{ib}}+2\varepsilon_{\mathrm{m}})^{1/2}\to\infty$.

计及传导共振对金属-鼓包-吸附体的复合系统的波函数的贡献[57]，预共振增

强拉曼散射的强度有

$$I \approx \left[\frac{\omega^2(\omega_i^2 + \omega_R^2)}{\omega_i^2 - \omega_R^2} \right]^{1/2} \tag{12.2.18}$$

选择不同的q_v，将计算的预共振增强拉曼强度拟合SERS实验激发谱，表面鼓包密度增加，共振谱发生红移.

2. 金属岛屿膜集体共振

如图 12-2-3 所示，金属岛屿是由旋转椭球构成的. 金属岛屿膜的衬底上，将金属岛屿感应的偶极矩作为点偶极矩. 考虑近邻岛屿的偶极子和介质衬底偶极子对一定的岛屿的局域场贡献，在不计及推迟效应的情况下，这些贡献产生了如下的净效应[58]: ①集体共振平行于衬底时，相对于单个岛屿而言，局域场的贡献是将集体共振谱移向长波长边；②集体共振垂直于衬底时，相对于单个岛屿而言，局域场的贡献是将集体共振谱移向短波长边；③总的增强因子来自两个增益响应函数的乘积($g_i^2 \cdot g_s^2$)，表征入射场和散射场的共振增强. 对于图 12-2-3 所示的 Ag 岛屿膜，平行于膜方向入射通道的响应为[59]

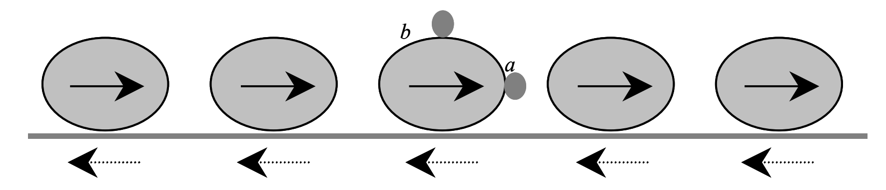


图 12-2-3　旋转椭球在平坦表面的有序阵列. 箭头表示椭球的偶极矩方向，虚线箭头表示镜像偶极矩的方向，“a”和“b”代表分子不同的吸附位置.

$$\gamma(\omega_i) = \frac{|\varepsilon_1(\omega_i)|^2}{|1 + [\varepsilon(\omega_i) - 1](f_{\parallel} + \beta_{id_{\parallel}} + \beta_{nd_{\parallel}})|^2} \tag{12.2.19}$$

当入射频率ω_i等于平行集体共振频率$\omega_{//}$，响应有

$$\gamma(\omega_{\parallel}) = \frac{|\varepsilon_1(\omega_{\parallel})|^2 |\varepsilon_1(\omega_{\parallel}) - 1|^2}{|\varepsilon_2(\omega_{\parallel})|^2} \tag{12.2.20}$$

式中 $f_{\parallel}$ 是椭球的几何去极化因子，$\beta_{id_{\parallel}}$ 是椭球自身衬底的镜像偶极子对局域场的贡献，$\beta_{nd_{\parallel}}$ 是近邻椭球偶极子和镜像偶极子对局域场的贡献，β_{id} 和 β_{nd} 是由椭球的矩形格子计算出来的[60].

对于吸附位置 a，不同椭球的激发分子得到对增强因子的同相贡献为[58]

$$G \approx |1-f_{\parallel}|^2 \frac{|\varepsilon(\omega)-1|^2}{|1+[\varepsilon(\omega)-1](f_{\parallel}+\beta_{\mathrm{id}_{\parallel}}-\beta_{\mathrm{nd}_{\parallel}})|^2} \tag{12.2.21}$$

该式近似于式(12.2.19). 当$\omega \approx \omega_{\mathrm{l}}$，$\gamma$和$g_{\mathrm{s}}$共振可以一起出现, 因此能够获得很大的增强, 这一结论不仅对于单个吸附分子在特定的金属岛屿上, 而且对于岛屿上具有一个吸附层的同相贡献情形均适用.

3. 光栅共振和表面粗糙效应

实验和理论上研究了平坦金属表面的光栅增强效应[61~64]. 对于金属-真空界面, 具有正弦调制ξ_{g}, 光栅矢量 $\boldsymbol{g}$ 的光栅, 金属表面外驱动场的增强达到ξ_{g}的一级[65]. 对于垂直偏振入射光, 在表面感应的附加场强$\boldsymbol{E}_{\mathrm{g}}^{\mathrm{p}}$正比于入射场 E_{i}、$(\xi_{\mathrm{g}}\cdot\boldsymbol{k}_{\mathrm{g}})$以及表面响应函数$\varDelta^{-1}$

$$\varDelta = \varepsilon(\omega_{\mathrm{i}})(k_{\mathrm{g}}^2-\frac{\omega^2}{c^2})^{1/2}+[k_{\mathrm{g}}^2-\varepsilon(\omega_{\mathrm{i}})\frac{\omega^2}{c^2}]^{1/2} \tag{12.2.22}$$

其中$\boldsymbol{k}_{\mathrm{g}}=\boldsymbol{g}+\boldsymbol{k}_{\mathrm{t}}$，$k_{\mathrm{t}}=\dfrac{\omega_{\mathrm{i}}}{c}\sin\theta$，$\theta$是入射角, $\varDelta \approx 0$ 时出现共振. 垂直于表面的电场的最大增强正比于$\varepsilon^2/\varepsilon_2$($\varepsilon_2$是介电常量的虚部).

一级微扰理论计算了正弦 Ag 光栅上面偶极子的辐射[66]. 随偶极子离平面平均距离的增加, 总的辐射强度下降.

表面粗糙度可以由横向关联长度ξ_{l}表征的等效分布的统计系综和离平坦表面的平均平方偏离δ予以描述. 如下的关联函数和粗糙度引起的散射强度具有关系:

$$\langle\Delta\varepsilon(r)\Delta\varepsilon(r')\rangle \propto \langle\xi(x,y)\xi(x',y')\rangle \tag{12.2.23}$$

$\xi=\xi(x,y)$ 表征表面粗糙度, 该粗糙度的傅里叶变换为

$$\langle\xi(k_{\parallel})\xi^*(k'_{\parallel})\rangle = (2\pi)^2\delta(k_{\parallel}+k'_{\parallel})\delta^2\xi_{\mathrm{l}}^2\mathrm{e}^{-(\xi_l k_{\parallel}/2)^2} \tag{12.2.24}$$

实验研究发现[67], 当δ = 30 Å, 检测角与法线呈 45°, 随着关联长度ξ_{l}从 1500 Å 减少为 150 Å, 20 Å, 相应地, 相对强度$(I_{\mathrm{R}}-I_{\mathrm{F}})/I_{\mathrm{F}}$ 增加约一个数量级, 其中I_{R}是粗糙表面的散射强度, I_{F}是平滑表面的散射强度.

运用平均平移不变的光子传播进行级数展开, 在非微扰处理下得到了大的增强[68]. 处理粗糙度这类 SERS 问题一般采用两类方法, 一类适用于关联长度较长, 即δ/ξ_{l} 的比值较小的情形, 这时平行于表面的场是比较均匀的[69]；另一种方法即统计方法适用于关联长度较短, 即δ/ξ_{l} 的比值较大的情形, 具有一个不均匀场的分布[67,68]. 尽管这两种方法互为补充, 然而统计方法能获得频率比较独立的表面

增强效应.

12.3　SERS 的电荷转移化学增强

普遍认为电磁增强是增强效应的重要部分, 然而一些实验结果单独由电磁增强机制是不能解释的: 例如 CO 和 N_2 吸附分子的 SERS 强度在相同的条件下增强因子相差 200. 这两个分子的极化率几乎等同, 单单由基团的取向差异不可能产生这么大的 SERS 强度差别. 另一个实例是在化学势有关的电化学实验中, 如果势的在一个固定激光频率下扫描, 或者激光频率在一个固定势下改变, 则观察到宽的共振. 这种宽共振能够通过两种模型的共振拉曼机制予以解释: 一是吸附分子的电子态由于与表面的相互作用发生移动和加宽; 二是化学吸附引起的新电子态起到拉曼散射共振中间态的作用. 因此另一个重要的表面增强拉曼散射机制是来自电荷转移化学增强, 它是由化学吸附分子和金属表面光激发电子之间的共振电子相互作用引起的. 光激发电子的动力学是和 SERS 紧密相关的, 当入射光子和拉曼散射光子的频率与耦合系统的电荷转移激发发生共振时, 拉曼极化率得到大的增强. 吸附表面的微观表面粗糙度增加电子–光子耦合, 增强了与吸附分子的相互作用. 电子转移到分子形成共振中间态, 增强拉曼散射截面.

图 12-3-1 给出了分子吸附在金属上的能级图. 图中 L 是未占有分子轨道, H 是占有分子轨道, E_f 费米能级, E_v 真空能级. 吸附分子的最高的占有分子轨道 H 和最低未占有分子轨道 L 对称地分布在金属的费米能级的两边, 处于吸附物本征分子内激发的一半能量处. 图中(a)表明吸附分子的电子态由于该分子和表面的相互作用发生频移和加宽; (b)说明了化学吸附引起的新电子态, 从吸附分子的占有态 H 过渡到金属费米能级以上的未占有态, 在拉曼散射中成为共振中间态; (c)从金属费米能级以上的未占有态跃迁到吸附分子的未占有态 L. 由图可知, 改变费米能或者改变功函数, 不影响吸附分子的轨道能量, 将移动电荷转移跃迁的波长. 这一思想是化学势有关的电化学 SERS 实验的基础, 其中费米能受到外加势的控制. 改变或移动费米能的有效而简单的方法是可以在表面掺杂少量的带正电或者带负电的元素. 若要做到这一点, 只要在制备“吸附分子-金属衬底”样品的超高真空室内放置适当掺杂剂量的元素在样品表面即可.

微扰改变了低能态的能量, 但不影响吸附分子的分子内的激发态, 这表明了动态的电荷转移或者称光子驱动电荷转移. 电荷转移的方向决定于费米能的改变和跃迁能产生的频移之间的关系, 提高费米能意味产生红移, 电荷从一个填满的金属轨道转移到空的吸附分子轨道; 降低费米能则意味引起蓝移, 电荷将从一个空的吸附分子轨道转移到填满的金属轨道.

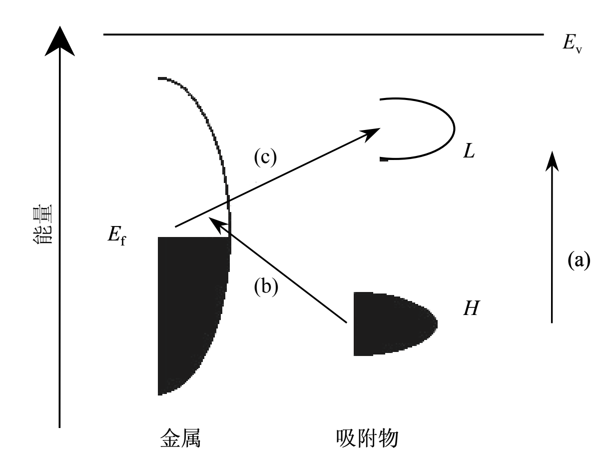


图 12-3-1　分子吸附在金属表面的能级示意图[40].

具有原子级平滑表面的单晶作为衬底是研究化学增强机制的重要体系. 例如苯四甲酸二酐(PMDA)吸附在Cu(111)和Cu(100)面上, 获得表面的激发分布[70]. 有序的单晶衬底可以去掉存在于粗糙电极上 SERS 中间态产生的不均匀加宽效应, 有利于了解光子和分子-金属系统相互作用的极化依赖关系, 有可能观察到表面的结构产生的影响. 这一化学增强机制是通过电荷转移中间态的共振拉曼散射实现的[71]. 共振拉曼用于研究 SERS 的化学增强机制见文献[72~78].

衬底金属和吸附分子之间的动态电荷转移对表面增强拉曼散射的贡献可以分为两类: 一类是电荷注入金属或从金属中抽出, 伴随吸附分子的振动; 另一类是光子驱动的共振电荷转移.

12. 3. 1　电荷注入金属和从金属抽出

由于转移的电荷在金属边比在吸附边更具有极性, 在吸附振动期间, 极化率发生调制(暂不讨论极化率的频率依赖关系). 在非共振情形下讨论化学吸附分子的拉曼散射模型[79]. 金属电子对拉曼散射截面的贡献来自核振动伴随的电荷从金属转移进入分子的过程, 其极化率为

$$\alpha_{\mathrm{M}} = V\chi \tag{12.3.1}$$

式中 V 是金属体积, χ是金属的极化率.

束缚于金属的分子的离子实的位置的变化δr 引起了电荷转移$\delta q/\delta r$, 产生如下的极化率变化:

$$\frac{\partial \alpha_{\mathrm{M}}}{\partial r} \cdot \delta r \equiv \frac{\delta(V\chi)}{\delta q} \cdot \frac{\delta q}{\delta r} \delta r \tag{12.3.2}$$

从固体物理知道极化率和介电常量的关系为

$$\chi = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \tag{12.3.3}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_{\mathrm{p}}^2}{\omega^2} \tag{12.3.4}$$

$$\omega_{\mathrm{p}}^2 = \frac{4\pi n e^2}{m^* \varepsilon_\infty} \tag{12.3.5}$$

$$n = \frac{q}{V} \tag{12.3.6}$$

其中ω_{p} 是等离子体频率, n 是电荷密度, m*是有效质量, ε_∞是高频介电常量.

电荷的变化引起了等离子体频率的变化

$$\frac{\delta\omega_{\mathrm{p}}}{\delta q} = \frac{4\pi e^2}{m^* V} \tag{12.3.7}$$

因此有

$$\frac{\delta\alpha_{\mathrm{M}}}{\delta r}\delta r = \frac{e}{m^*\omega^2}\frac{\delta q}{\delta r}\delta r \tag{12.3.8}$$

可以获得拉曼散射截面

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{1}{3}\left(\frac{e}{m^* c^2}\right)^2\left(\frac{\delta q}{\delta r}\right)^2(\Delta r)^2 \tag{12.3.9}$$

式中$\Delta r = \langle 0|\delta r|1\rangle$ 是基态和激发态的跃迁矩阵元.

采用如下参量 $(\Delta r)^2 = 0.01$ Å^2, $\partial q/\partial r = 0.2e$/Å, 可以估计拉曼散射截面 $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega = 10^{-29}\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{Sr}$, 这是 N_2 的拉曼散射截面 5×10^{-32} cm^2/Sr 的 20 倍.

值得指出, 这里的散射截面没有出现频率的四次方依赖关系, ω^4 关系是在电磁增强因子, 即局域场和偶极辐射场情形才成立. 束缚在金属的核位移是由振动模引起的, 这些振动模会产生较大的反射率调制. 原子位移 $\delta r = \sum a_i \delta Q_i$ (δQ_i 是正则模的振幅), 一定模的第 i 个拉曼强度正比于该模参与δr 贡献的程度.

12. 3. 2 光子驱动共振电荷转移

图 12-3-2 给出了金属银的体电子态密度ρ_{b}, 分子吸附在银表面有关的电子态密度ρ_{a} 和费米能之间的关系. 由图可知, 吸附分子的最低未占有轨道的分立能级

发生了移动和加宽，进入了共振. 这是短时间内电子巡游从银金属进入轨道|a⟩的结果. 这一电荷转移过程等效于电子部分填充这个加宽了的能级，涉及一个电子从费米能级下的金属态激发到吸附分子和银表面的电子态密度ρ_a 的最大值. 对吸附分子的拉曼散射强度进行计算，并与自由分子的散射强度进行比较，光子-电子的相互作用哈密顿量[72]

$$H_{\text{p-e}} = -edE_z\hat{n}_{\text{a}} \tag{12.3.10}$$

其中 d 是轨道|a⟩的电荷中心和金属镜像平面之间的距离，E_z 是垂直于表面的入射场，$\hat{n}_a$ 是轨道|a⟩的电子数算符.

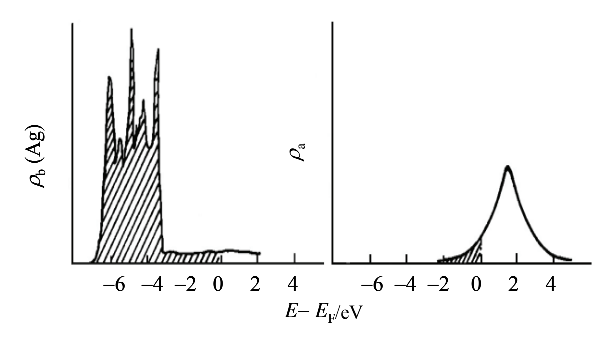


图 12-3-2　Ag 的体态密度ρ_b 和吸附在银表面分子有关的态密度[65].

电子-分子振动相互作用的哈密顿量

$$H_{\text{e-v}} = E_{\text{a}}'(0)Q\hat{n}_{\text{a}} \tag{12.3.11}$$

式中 $E_a'(0)$ 是自由分子的轨道|a⟩的能量 E_a 相对于正则振动坐标 Q 的展开表式中 Q 的一级项的系数

$$E_{\text{a}}(Q) = \tilde{E}_{\text{a}} + E_{\text{a}}'(0)Q + \cdots \tag{12.3.12}$$

对于 $Q=0$，中性分子而不是负离子态的能量处于最小值，化学增强因子有

$$G_{\text{ch}} = \left|(ed)^2 \frac{E_{\text{a}}'(0)G(\omega_{\text{i}},\omega_{\text{s}})}{\alpha'(0)/2}\right|^2 \tag{12.3.13}$$

这里$\alpha'(0)$是自由分子相对于正则坐标 Q 的电子极化率导数，它与非线性共振拉曼散射有关. ω_i 是入射激光频率，ω_s 是斯托克斯频率，$G(\omega_i, \omega_s)$是包含电荷转移激发引起的共振拉曼散射增强因子，且当 $d\to\infty$, $d^2G(\omega_i, \omega_s)\to 0$.

对于吸附分子和银表面的电子态密度ρ_a呈如下洛伦兹分布：

$$\rho_{\mathrm{a}}(E)=\frac{\Gamma/\pi}{\pi(E-\tilde{E}_{\mathrm{a}})^2+\Gamma^2} \tag{12.3.14}$$

式中 $\tilde{E}_{\mathrm{a}}$ 是$\rho_{\mathrm{a}}(E)$取最大值时的能量，Γ是洛伦兹线宽. 当取 $\hbar\omega_{\mathrm{l}}=2.4$ eV, $\hbar(\omega_{\mathrm{l}}-\omega)=0.12$ eV, $\Gamma=0.3$ eV, $E_{\mathrm{a}}'(0)=10$ eV/Å, $\alpha'(0)\approx d^2\approx 1$Å^2, 得到化学增强为 $G_{\mathrm{ch}}\approx 30$.

12.3.3　光滑表面的化学增强

人们普遍认为两种 SERS 增强机制中电磁增强因子达到 10^4~10^6, 化学增强因子为 10~10^2, 这两种机制往往在解释拉曼增强效应中共同起着作用. 早期的 SERS 研究认为电极的粗糙度对增强效应起着重要的作用. 吡啶在光滑的 Ag 表面的增强因子为 400, 但是当它吸附在液态 Hg 表面，一个非常理想的平滑表面时表面增强达到 10^4~10^5 量级[80]. 为了研究表面结构对 SERS 的影响以及了解激发态的性质，人们选取了单晶作为吸附分子的衬底. 图 12-3-3 示出了 PMDA 在 Cu 单晶(111)面的拉曼光谱和电子能量损失谱. 其中(a)是在氪离子激光器 647 nm 波长激发下测量的拉曼谱线，(b)是理论模拟的结果，(c)和(d)分别是以波长(纳米)为单位和以电子伏特为单位的电子能量损失谱，黑点代表实验测量数据，实线代表理论模拟的结果. 实验结果和理论模拟吻合得较好. 由分图(d)可以看到在 1.9 eV 处出现窄而强的跃迁峰. 说明当PMDA吸附在Cu(111)面上时，形成了一个新的低能电子激发态. 这样的结果说明电子能量损失谱仪是测量研究化学增强效应中激发态行为的重要技术. 模拟计算方面除了二级微扰理论，值得提出的是在动力学方法的基础

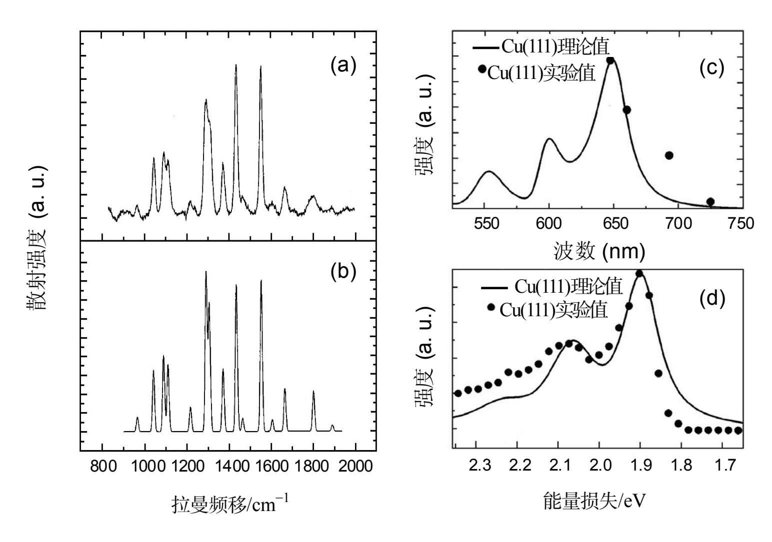


图 12-3-3　PMDA 吸附在 Cu(111)的拉曼光谱：(a)实验测量曲线，(b)理论模拟结果; PMDA 吸附在 Cu(111)的电子能量损失谱：(c)以波长(纳米)为单位的实验(黑点)和理论模拟值(实线)，(d)以电子伏特为单位的实验(黑点)和理论模拟值(实线)[47].

上采用的分子光谱模拟技术[81,82]. 模拟中采用了实验得到的参量: 振动频率, 电荷转移吸收能量, 激发态共振线宽以及势能表面参考频移等. 得到的激发态之间的差异不只是考虑分子内的, 而且要考虑金属表面的屏蔽效应、取向和阻尼性质. 因此拉曼强度由如下的参量决定: 激发态的能量和线宽, 激发态的势能表面沿正则坐标的位移和曲率, 以及垂直于表面跃迁矩阵元的数量级.

12.4　表面增强拉曼效应的活性衬底和测量技术

12.4.1　SERS 活性衬底系统

表面增强拉曼散射研究初期采用的 SERS 活性衬底是粗糙金属电极和金属胶体, 它们的稳定性和重复性受到一定的限制. 随后发展了金属覆盖纳米粒子的 SERS 衬底. 图 12-4-1 给出了若干种 SERS 吸附物-活性衬底系统. 图 12-4-1(a)和(b)是金属纳米粒子岛屿膜. 该膜是由孤立的球形金属纳米粒子或者椭球形金属纳米粒子构成的. 采用热蒸发技术在平滑的介质, 如玻璃上蒸发一层厚为 7.5~10.0 nm 银膜. 稀疏淀积形成了不连续的银岛屿, 从而获得 SERS 效应所需要的粗糙的金属表面. 吸附在这些衬底上的化合物的 SERS 信号可以与吸附在纳米粒子衬底上的相比拟. 这样的基底容易制备, 并且背景信号小, 但是由于金属岛屿暴露在外面, 实际应用上表面的粗糙度尚不够. 图 12-4-1(c)是一种金属涂覆纳米粒子的 SERS 活性基底, 它是在球形纳米粒子上涂上一层连续的金属, 例如银、金以及能诱发 SERS 的其他金属. 一般将 50μL 的纳米粒子悬浮液加到基底的表面. 然后将基底置于涂覆机上(旋转速度 800~2000r/min). 一般金属层的厚度为 50~100 nm. 图 12-4-1(d)结构的 SERS 活性衬底与图 12-4-1(c)的差异在于, 金属下面的纳米粒子不是球形而是任意形状的, 因而对纳米测量的制造要求降低. 图 12-4-1(e)是首先制备有规则的纳米结构, 然后在此结构上形成有规则的金属纳米粒子. 图 12-4-1(f)与 12-4-1(e)相同之处是也要先制备有规则的纳米结构, 所不同的是利用涂层技术在此结构上涂上一层连续的金属(与图 12-4-1(d)步骤相同), 这样制作较为容易. 图 12-4-1(g)是值得推荐的一种 SERS 活性基底系统, 在聚合物膜中埋有金属纳米粒子的结构. 例如最近发展的一种新的 SERS 活性体系: PVA 基体中掩埋孤立的银纳米粒子, 银纳米粒子是从混在 PVA 基体中硝酸银还原得到的. 这类 SERS 活性基底具有如下的优点: 方法简单省钱, 不需要使用价格昂贵的真空蒸发系统, 高聚物支撑的衬底(基质)在实际应用中的耐用性好.

SERS 效应中四种金属：Ag, Au, Cu, Ni 显示了最强增强信号. 制备粗糙金属表面的方法有: ①金属在酸中的刻蚀, 例如硝酸刻蚀[83]; ②通过还原反应对薄层色谱(TLC)材料进行预涂覆; ③金属胶体在薄层色谱(TLC)板上的预淀积, 银胶

在薄层色谱(TLC)板上增强效果很好，但是大的板面积会分裂吸附物，带负电的分子的寿命短，结果差；④超光滑石英板上真空蒸发银膜，退火后在表面形成银岛屿.

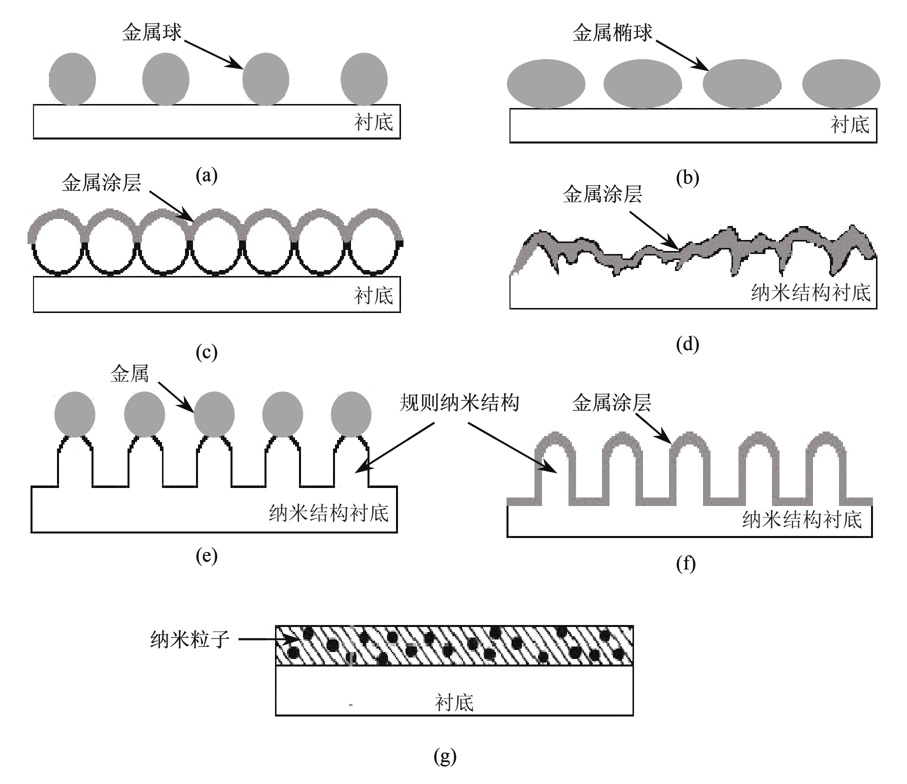


图 12-4-1　几类 SERS 的吸附物−活性衬底：(a)球形金属岛屿膜，(b)椭球形金属岛屿膜，(c)金属涂层纳米球结构, (d)金属涂层任意纳米结构, (e)金属粒子-规则纳米结构，(f)金属涂层规则纳米结构，(g)金属纳米粒子掩埋于高聚物涂层.

12.4.2　SERS 测量技术

SERS 的测量技术归纳为两类不同的图谱记录模式. 一类是单点记录模式，另一类是二维阵列图像记录模式. 单点记录模式是在点光源激发下(比如采用氦−氖激光器 632.6 nm 线，氩离子激光器 488 nm, 514.5 nm 线，氪离子激光器 647 nm 线，半导体激光器 780 nm 线等作为激发束)，在激光拉曼光谱仪(包括自发拉曼散射、紫外拉曼散射和共振拉曼散射)上完成 SERS 测量. 这些拉曼散射谱仪已经在第 6 章给予了介绍. 这里主要介绍采用表面增强基因探针的二维阵列多谱成像(MSI)系统测量装置. 采用快速扫描固体器件，声光可调滤波器记录二维混合台测量整个 SERS 谱. 在生物医学诊断, DNA 标记和序列等方面得到应用. 图 12-4-2 是多谱

图像(MSI)系统示意图. 其基本工作原理如下: 25~50 W 输出的氪离子激光器的 647 nm 线作为激发源, 通过带通滤波器 BPF 的激光束经过空间滤波器和光束扩展模块 BE 进行扩束和准直, 到达半透明的 SERS 测量混合台 SA, 产生 0.5 cm 直径的照明场. 成像光学模块 IO 通过波长选择装置收集来自背照射混合台 SA 的图像, 并将其聚焦到 CCD 照相机. 在该照相机前面放置一个全息陷波滤波器(Kaiser, HNPF-647-1.0), 以抑制瑞利散射. 对于这些研究, 图像光学模块是一个装备一个图像输出口的显微镜, 出口处放置 CCD. 对于多谱研究将声光可调滤波器 AOTF 置于 CCD 的前面, 10 倍的物镜用于收集图像信息. TeO_2 制备的 AOTF 有效波长范围 450~700 nm, 相应的驱动频率范围 178~100 MHz. 在 633 nm 的谱分辨率 2 Å, 线偏振入射光下 633 nm 的衍射效率 70%. 计算机 PC 则控制 AOTF, 获取图像以及控制 CCD 检测器.

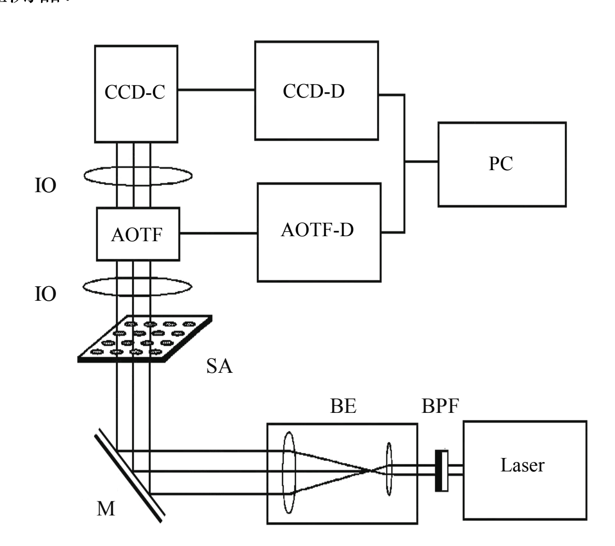


图 12-4-2　二维阵列多谱成像系统示意图. BPF 带通滤波器, BE 扩束装置, M 高反射率镜, SA 样品阵列, IO 图像光学, AOTF 声光可调滤波器, AOTF-D 声光可调滤波器驱动器, CCD-C 电荷耦合器件照相机, CCD-D 电荷耦合器件驱动器, PC 计算机[84].

图 12-4-3 是二维阵列多谱成像(MSI)用于测量和研究二维 SERS 谱. 图 12-4-3(a)给出了单波长的成像原理, 从图像的每个像元来的光发射只是一个特定的波长和谱带通. 如图 12-4-3(b)所示, 常规的光谱仪只能在一个谱范围对分析物单个点记录每个波长的信号, 它属于点光源光谱学. 而二维多谱图像混合台(图 12-4-3(c)结合了上述两种记录模式, 运用声光可调谐滤波器进行快速扫描, 能够记录整个视场范围图像像元的每个拉曼信号, 实现二维 SERS 的测量和研究.

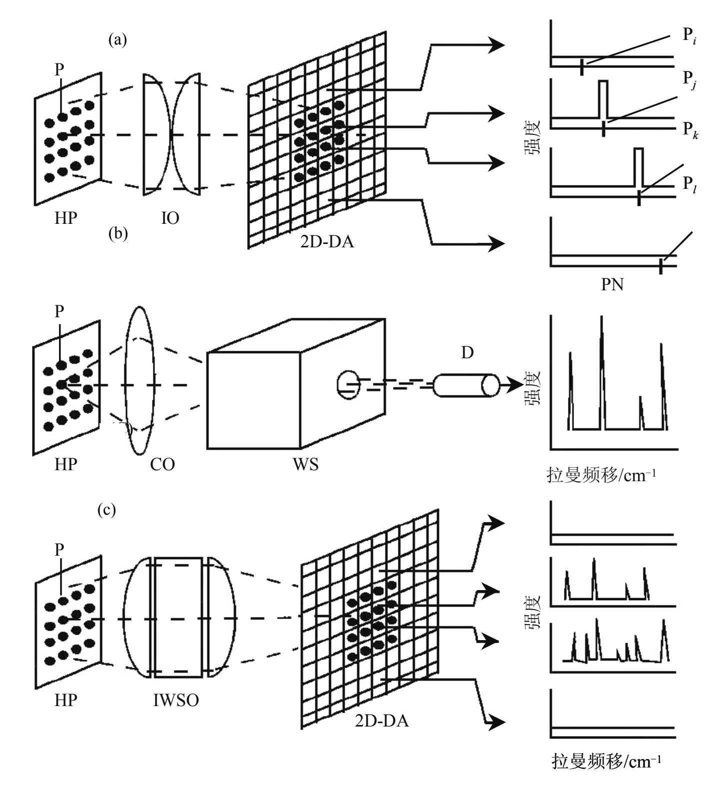


图 12-4-3 (a)单波长成像原理: P 试样, HP(hybridization platform) 混合台, IO 图像光学, 2D-DA 二维检测器阵列, PN 像元数目, P_i, P_j, P_k, P_l: 第 i, j, k 和 l 个像元, (b)点光源光谱学: CO 集成光学, WS 波长选择器(包括可调谐滤波器、棱镜、光栅等), D 检测器, (c)二维多谱图像混合台: IWSO 成像和波长选择器光学[84].

12.5 单分子和单纳米粒子表面增强拉曼散射和巨增强理论

12.5.1 单分子和单纳米粒子表面增强拉曼光谱

单分子表面增强拉曼光谱(SERS)的观察在单分子光谱学和纳米材料科学方面产生了相当重要的影响. SERS 单分子检测与通常的荧光检测相比具有的优点是可以对非荧光分子检测, 在具有 UV 吸收分子的可见波长激发以及拉曼光谱显示吸附分子的振动结构等. 单粒子研究能够获得有关 SERS 机制以及纳米结构材料的光学性质方面重要的信息. 吡啶的表面增强非线性光学过程的超拉曼散射[85], 胶体银、金粒子在溶液中或者在分子表面,例如若丹明 R6G[86~91], 结晶紫[4, 5, 88, 92], 花氰染料[93]等, 出现的 10^{13}~10^{15} 的巨拉曼增强效应, 单个血红蛋白分子在银纳米粒子的 SERS[94], DNA 序列的快速单分子检测[95]等.

图 12-5-1 是单个 Ag 纳米粒子在极化扰偏共焦激光束下(具有不同偏振)若丹明 6G (R6G)的表面增强拉曼光谱. R6G 在两个银纳米粒子上线性偏振的共焦激光下的表面增强拉曼谱采用的 R6G 浓度 2×10^{-11} M, 相当于每个纳米粒子吸附 0.1 个吸附分子. 每个谱中均标出了激光偏振方向和粒子的取向. 测量的激光波长 514.5 nm, 激光功率 250 nW, 激光聚焦半径~250 nm, 积分时间 30 s, 所有的谱强度由 CCD 读出单元保持在相同尺度下予以测量.

在 1657 cm^{-1}, 1578 cm^{-1}, 1514 cm^{-1}, 1365 cm^{-1}, 1310 cm^{-1}, 1184 cm^{-1} 和 1127 cm^{-1} 出现清晰的拉曼信号来自平面 C—C 伸缩振动对称模. 这些模的振动频率和体块 R6G 以及溶液共振的测量结果相类似(3~4 cm^{-1} 的误差范围), 而强度则有差别. 这些单分子单粒子的结果说明该体系的 SERS 本征增强因子达到 10^{14}~10^{15}, 每个分子的拉曼散射截面 10^{-15} cm^2. 这一截面数值可以和发色团荧光染料的相比拟, 甚至高于它们. 单个 R6G 分子不同时间间隔(1s)的时间分辨表面增强共振拉曼光谱研究发现拉曼信号频率变化大约 10 cm^{-1} [4], 这与低温固体单分子的弥散行为相类似[96]. 即使没有观察到谱的变化, 不同的粒子得到的拉曼谱具有不同的振动频率, 这也从图 12-5-1(a), (c)和(f)SERS 谱看出, 说明每个分子吸附在不同的位置.

结晶紫分子在银胶体溶液中的表面增强拉曼散射研究是单分子 SERS 检测的又一个成功的实例[4]. 图 12-5-2 给出了整个系统 100 个 SERS 测量和拟合的结果. 该体系的样品和测量的条件如下: 每条谱线的测量时间为 1s, 激发光源是氩离子激光器泵浦连续输出的钛宝石激光器, 输出波长 830 nm, 照射在样品的功率 200 mW. 测量散射光的收集时间 1s, 非共振的近红外激发的功率密度为 2×10^5 W/cm^2. 采用了水浸显微镜物镜(×63, NA 0.9), 可与样品溶液滴直接接触. 30 微升(μL)的样品溶液滴供入射光的激发和散射光的收集. 散射光的体积约为 30 皮升(pL). 形成的胶体溶液具有某种聚集, 由 100~150 nm 尺寸的粒子簇构成. 5×10^{-13} M 甲醇的结晶紫溶液按体积比 1∶15 加入胶体溶液, 最后形成的样品浓度为 3.3×10^{-14} M, 也就是说在 30 pL 散射体积内平均有 0.6 个分子.

图 12-5-2(a)示出按时间次序收集的从 30 (pL)散射体积内包含平均 0.6 个结晶紫分子测量的 100 个 SERS 谱. 图 12-5-2(b)是 100 个 SERS 谱线中 1174 cm^{-1} 峰的拉曼信号高度分布, 图 12-5-2(c)是没有结晶紫时 1174 cm^{-1} 峰的拉曼信号强弱分布, 图 12-5-2(d)是从银胶体溶液中 3M 甲醇(30 pL 中约有 10^{14} 分子)的 1030 cm^{-1} 拉曼峰的高度分布. 图 12-5-2(e)对探测体积中平均 0.6 个结晶紫分子的 100 个 SERS 测量结果的统计分析, 采用了 20 个二进制统计, 沿 x 轴方向的宽度是观察信号最大值的 5%, y 轴表示适当的二进制信号电平出现的频率. 图中标注的四个峰位反映在散射体积中寻找到分子 0, 1, 2 和 3 的概率. 图 12-5-2 (f)10^{14} 甲醇分子的常规拉

曼测量的 1030 cm^{-1} 峰的统计分析，实线是对实验结果予以高斯拟合的结果. 从结晶紫的 SERS 强度和甲醇的拉曼强度可以得知 SERS 增强因子达到 10^{14}，每个分子的散射截面达到 10^{-17}~10^{-16} 数量级，和从振动泵浦得到的实验结果相吻合[88].

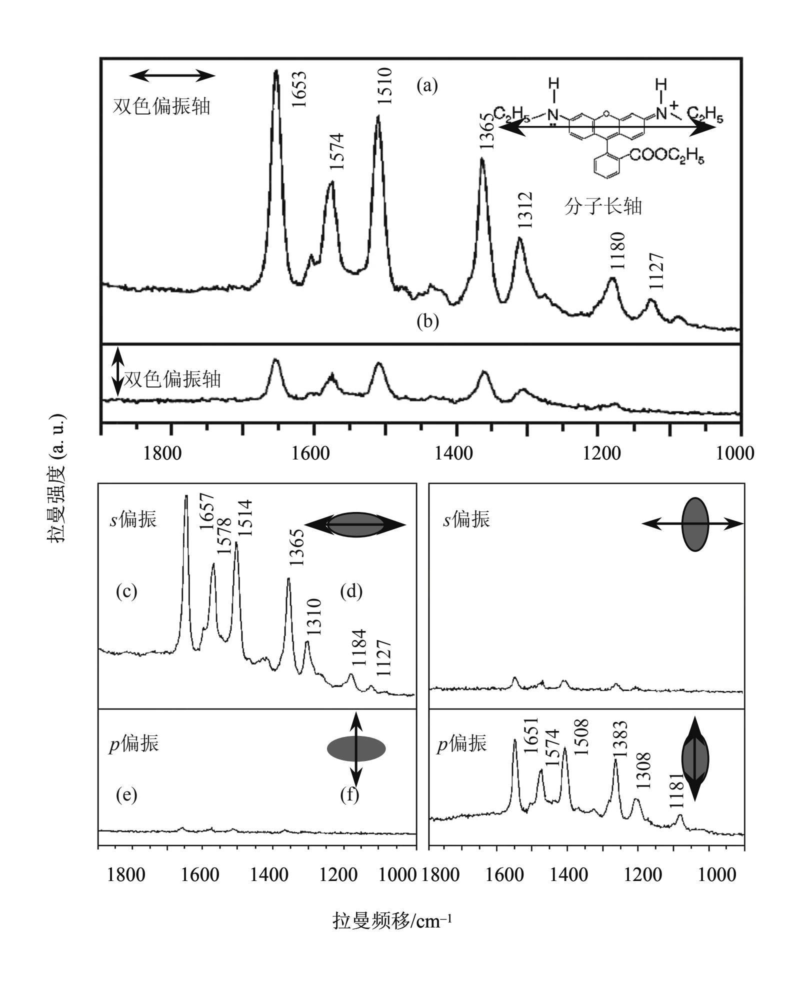


图 12-5-1　单个 Ag 纳米粒子在极化扰偏共焦激光束下若丹明 6G(R6G)的表面增强拉曼信号. (a)双色偏振轴沿 R6G 分子长轴的拉曼测量结果，插图是 R6G 分子的结构, (b)双色偏振轴垂直于 R6G 分子长轴的拉曼测量结果, (c)和(d)是 s 偏振下(激光偏振方向分别平行于和垂直于分子长轴)两个银纳米粒子在共焦激光下的表面增强拉曼谱, (e)和(f)是 p 偏振下(激光偏振方向分别垂直于和平行于分子长轴)两个银纳米粒子在共焦激光下的表面增强拉曼谱，其中双箭头表示激光的偏振方向[4].

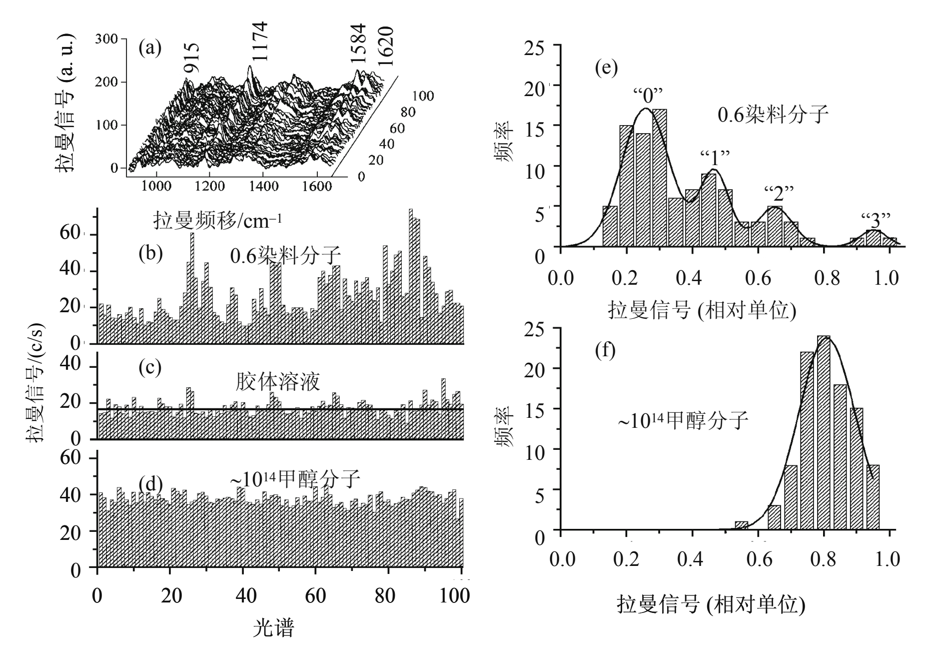


图 12-5-2　(a)平均 0.6 个结晶紫分子的 SERS 谱, (b)0.6 染料分子的 100 个 SERS 谱线中 1174 cm^{-1} 拉曼峰的高度分布, (c)没有结晶紫时 1174 cm^{-1} 峰的高度分布, (d)银胶体溶液甲醇 1030 cm^{-1} 峰的高度分布, (e)平均 0.6 个结晶紫 100 个 SERS 测量的统计分布, "0", "1", "2" 和 "3" 表示在散射体积找到这些分子的概率, (f) 100 个常规拉曼测量 10^{14} 甲醇分子的拉曼谱的 1030 cm^{-1} 峰的统计分布. 实线表示拟合数据的高斯拟合曲线[4].

12.5.2　单分子表面增强拉曼散射理论

10^6 的表面增强拉曼散射(SERS)理论解释认为主要来自电磁增强以及次要来自化学增强的结果. 若 SERS 中的分子吸收带和激光激发波长相合经历电子跃迁过程, 则形成共振表面增强拉曼散射(SERRS), 出现附加增强. 初期的理论模型将吸附分子当作一个可以极化的点偶极子靠近单个贵金属球或者球体[50,97], 入射激光束激发了局域表面等离子体的激发导致入射场和拉曼散射场的放大, 从而解释 10^6 的拉曼增益. 514.5 nm 绿光激发若丹明 6G 吸附在孤立的银粒子上, 这些尺寸在 110~120 nm 范围的银粒子埋在镀于玻璃上的多熔素中, 其增强因子达到 10^{14}~10^{15} 量级[4]. 另外直径 15~60 nm 的单个金和银粒子处于水/甲醇溶液中, 形成尺度 100~300 nm 的金属聚集体, 其拉曼增强达到 10^{13}~10^{14} 量级[4,86]. 这些分子的拉曼光谱测量表明在激发频率范围没有出现吸收现象, 拉曼增强主要来自电磁场的增强. 这种 10^{13}~10^{15} 的巨增强来自两方面的贡献: 一个是金属粒子具有复杂形状, 例如尖角、突起、裂缝等得到的强烈的电场增强. 这种贡献估计达到 10^{11}[98], 另一个是受到金属影响的共振拉曼效应, 因为分子吸附在激发这一系统的频率范围.

原来的理论模型不能解释上述的拉曼巨增强效应. 为解释单分子拉曼巨增强效应, 提出了分形结构的电磁热点模型[99~101], 热点的尺寸至少相当于自相似分形结构的基准, 一个单体的大小. 胶体分形结构中单体是直径为10 nm单个银粒子. 这个理论在扩展的热点模型下于溶液中传递增强拉曼散射, 在电磁热点范围不与胶体粒子表面接触, 经由吸附物的分子部分传递信息.

最近考虑分子被俘获在由两个或者几个电磁相互作用粒子产生的巨电磁场的微腔内的情形, 对所谓活性位置“热点”进行了计算, 拉曼增益达到 10^{10} 数量级[14]. 如果考虑电磁场的多极展开(高达第 48 级), 吡啶分子位于两个银球之间的拉曼增益达到 10^{10} 数量级[18]. 然而该理论不能解释为什么在激发出现于非等离子共振情形下仍然观察到强的 SERS 信号[19,24~26], 尽管研究表明, 相对于主等离子体共振, “热点”共振分布发生了红移[17]. 最近, 拉长的纳米棒显示了多极等离子体共振模, 产生了强的 SERS 谱[23]. 一层亚甲基染料吸附在由金纳米棒构成的阵列上[22], 当入射场垂直于纳米棒偏振下观察到的是单一等离子体带, 它属于偶极等离子体共振; 当入射场沿纳米棒偏振, 则观察到几个谱带, 谱带的强度和波长与纳米棒的长度有关. 这些谱带被指认为奇数多极级等离子体共振. 另外发现远离一级等离子体共振, 处于红外激发下仍出现强的拉曼增强, 说明强烈的多极等离子体共振位于红外频区[19]. 这些强烈的多极等离子体共振发生在微腔内. 在聚集过程形成的微腔内部, 多极等离子体共振是由于腔内电场产生非常大的不均匀性的结果[16].

12.5.3 单分子吸附在金属粒子集聚体的巨增强理论

考虑单分子吸附在金属粒子簇形成的三层结构系统[22]. 第一层是金属粒子聚集簇, 它们被看成是极性偶极子的金属球的粒子的集合. 这样的处理可以确认前述在一定激发波长下的“热点”以及电场局域在这些热点上多强. 第二层是一定的热点处的金属粒子, 它们具有复杂的形状, 然而忽略金属的原子, 电子结构的细节, 只考虑它们的复杂形状(超越了可极化的偶极子近似)对电场产生的影响. 第三层是吸附分子, 当作从头开始的层, 考虑与金属粒子的静电互作用以及适当的处理作用在它上面的电场. 这三层的尺度不尽相同, 尤其是聚集粒子的尺度通常与激发场的波长可以相比, 而热点和分子的尺寸则小于该波长. 因此准静态近似研究入射激发场与分子和几个金属粒子构成的激发场之间的相互作用是合理的. 金属样品-分子系统浸在溶剂介质中, 溶剂可以用极化连续统模型处理[102~104], 溶剂当作金属粒子埋在里面的均匀介质, 分子则成为建立在介质中的分子型微腔.

吸附分子的拉曼强度计算由四步构成: 一是建立金属粒子的聚集, 二是解平面入射波照射在一组球形粒子, 即可极化的点偶极子的电磁问题. 三是估价分子物理吸附在具有复杂形状的金属粒子(由热点球形粒子构成)上的拉曼散射强度.

四是计算与其余的粒子簇相互作用后的散射场.

第一步通过簇-簇聚集模型(CCA)建立粒子簇[105]. 模型的核心是单个粒子和粒子簇能够扩散, 而且可以聚合在一起形成更大的粒子簇, 这不同于扩散限制聚集模型——只容许单个粒子进行扩散. CCA 很好地模拟了实际的溶液中金属粒子的聚集情形[106]. 这些建立的粒子簇的分形维度约等于 1.8.

第二步解电磁问题是通过解耦合偶极子方程实现的. 第 j 个金属粒子感应的电偶极矩与各向同性的极化率之间具有关系[107]

$$\boldsymbol{P}_j = \alpha_j (\boldsymbol{E}_{ij} - \sum_{k \neq j} A_{jk} \boldsymbol{P}_k) \tag{12.5.1}$$

式中 $\boldsymbol{E}_{ij} = \boldsymbol{E}_0 \exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)]$是第 j 个粒子位矢 $\boldsymbol{r}_j$ 处的平面波电场, $-\boldsymbol{A}_{jk}\boldsymbol{P}_k$ 是第 k 个粒子作用在第 j 个上总的电场的贡献.

$$A_{jk}\boldsymbol{P}_k = \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{jk}}}{\boldsymbol{r}_{jk}^3} \left\{ k^2 \boldsymbol{r}_{jk} \times (\boldsymbol{r}_{jk} \times \boldsymbol{P}_k) + \frac{1 - \mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{jk}}{r_{jk}^2} \times [r_{jk}^2 \boldsymbol{P}_k - 3\boldsymbol{r}_{jk}(\boldsymbol{r}_{jk}\cdot\boldsymbol{P}_k)] \right\} \tag{12.5.2}$$

极化率α具有如下表示:

$$\alpha_j = R_j^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\mathrm{sol}}}{(\varepsilon + 2\varepsilon_{\mathrm{sol}} - \mathrm{i}2/3)(\varepsilon - \varepsilon_{\mathrm{sol}})(kR_j)^3} \tag{12.5.3}$$

其中 R_j 是第 j 个粒子的半径, ε是金属的介电常量, $\varepsilon_{\mathrm{sol}}$ 是主体介质的介电常量.

体块金属频率有关的介电常量ε在实验上可以测量得到, 可以对金属传导电子壁散射校正[108]. 对于球形粒子, 半经典的理论得到壁散射效应的弛豫时间表达式[109]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + A\frac{v_{\mathrm{F}}}{R}, \quad A = 1 \tag{12.5.4}$$

这里 v_{F} 是金属中电子的费米速度, τ_0 是体弛豫时间, 因此介电常量为[106]

$$\varepsilon(R,\omega) = \varepsilon(\omega) + \Omega_{\mathrm{p}}^2 \left\{ \frac{1}{\omega(\omega + \mathrm{i}/\tau_0)} - \frac{1}{\omega[\omega + \mathrm{i}/\tau(R)]} \right\} \tag{12.5.5}$$

Ω_{p} 等离子体频率也可以由实验测量的介电常量得到. 需要提及的是对于复杂情形的粒子, 常数 A 与所研究的系统的细节有关.

解耦合偶极子方程中, 选择最近邻距离 a 小于两个接触球半径 R, 取 $a/R = (4\pi/3)^{1/3} \approx 1.612$[110,111], 一旦解出该方程即得知作用在每个粒子上的总电场, 可以

鉴定“热点”.

第三步为了更好模拟粒子的粗化，认为它们彼此有所相交，这些交叉是和 a/R 的比率无关的. 作用在热点粒子上的平均场为 E_{h}，根据 Placzek 理论，拉曼强度与频率有关的极化α的导数相关联[112]，假如振动激发能级上粒子没有完全布居，具有偏振矢量 $\hat{\boldsymbol{e}}_{\mathrm{s}}$ 的单位立体角内的散射功率，即辐射强度为

$$I_{\mathrm{h}}^{\mathrm{s}}=\frac{h}{4\pi\omega_{10}}k_{\mathrm{s}}^{4}\,|\,\hat{\boldsymbol{e}}_{\mathrm{s}}\cdot\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\cdot\hat{\boldsymbol{e}}_{\mathrm{h}}\,|^{2}\,I_{\mathrm{h}} \tag{12.5.6}$$

式中 k_{s} 是散射光波矢，Q 是正则坐标，$\hbar\omega_{10}$ 是相对于正则坐标 Q 的第一激发能级和基态能级之差. 而入射在热点上的光由热点极化矢量 $\hat{\boldsymbol{e}}_{\mathrm{h}}$ 和热点强度 I_{h} 表征

$$I_{\mathrm{h}}=c\varepsilon_{\mathrm{sol}}\,|\,\boldsymbol{E}_{\mathrm{h}}\,|^{2}\,/\left(8\pi\right) \tag{12.5.7}$$

这里 c 是围绕金属粒子聚集体的介质，真空或者溶剂中的光速.

电偶极矩 $\boldsymbol{P}$ 沿 $\hat{\boldsymbol{e}}_{\mathrm{s}}$ 极化方向的辐射功率为

$$I_{\mathrm{P}}^{\mathrm{s}}=\frac{c\varepsilon_{\mathrm{sol}}}{8\pi}k_{\mathrm{s}}^{4}\,|\,\hat{\boldsymbol{e}}_{\mathrm{s}}\cdot\boldsymbol{P}\,|^{2} \tag{12.5.8}$$

从方程式(12.5.6)和(12.5.7)，散射光被认为来自一个偶极矩 $\boldsymbol{P}_{\mathrm{h}}$ 的热点偶极子在散射频率振荡

$$\boldsymbol{P}_{\mathrm{h}}=\sqrt{\frac{h}{4\pi\omega_{10}}}\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\cdot\boldsymbol{E}_{\mathrm{h}} \tag{12.5.9}$$

这个偶极子处在热粒子系统吸附分子的诱发电荷的中心位置. 将诱发电荷中心近似为分子电荷中心. 取这样的近似的合理性是考虑到以散射频率振荡的电荷密度原点在分子上，和热点的位置相差很小. 出现于方程(12.5.6)和(12.5.9)中的导数 $\partial\alpha/\partial Q$ 可以由极化率α的数值微分计算得到，也即沿正则坐标 Q 通过相对于平衡位置的原子位移在两个分子几何下计算α. 具体的计算是在时间有关的 Hartree-Fork 方法下完成的[113]. 分子诱发的金属极化对的贡献是在散射光频率下计算的[114].

第四步对于散射场，即分子-热点粒子系统诱发的偶极矩 $\boldsymbol{P}_{\mathrm{h}}$ 产生的发射场显然受到不属于热点粒子的其他聚集粒子的影响. 在入射波长远大于聚集粒子线度极限下和拉曼频移小的情况下，这些粒子的增强等于热点粒子的场相对于入射平面波作用于热点产生的增强

$$Y=\frac{|\boldsymbol{E}_{\mathrm{h}}|^4}{|\boldsymbol{E}_0|^4} \tag{12.5.10}$$

在 $\hat{\boldsymbol{n}}$ 方向的辐射强度可以由下面的方程计算得到

$$I_{\mathrm{t}}^{\mathrm{s}}(\hat{\boldsymbol{n}})=\frac{c\varepsilon_{\mathrm{sol}}}{8\pi}k_{\mathrm{s}}^4\,|[\boldsymbol{P}_{\mathrm{h}}-\hat{\boldsymbol{n}}(\hat{\boldsymbol{n}}\cdot\boldsymbol{P}_{\mathrm{h}})]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_{\mathrm{s}}\hat{\boldsymbol{n}}\cdot\boldsymbol{r}_{\mathrm{h}}}$$

$$+\sum_j[\boldsymbol{P}_j-\hat{\boldsymbol{n}}(\hat{\boldsymbol{n}}\cdot\boldsymbol{P}_j)]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_{\mathrm{s}}\hat{\boldsymbol{n}}\cdot\boldsymbol{r}_j}\,|^2 \tag{12.5.11}$$

式中 j 的求和遍及所有的聚集粒子, $\boldsymbol{r}_{\mathrm{h}}$ 是发射热点偶极子的位矢. 整个拉曼带的增强 Y 有

$$Y=\frac{I_{\mathrm{t}}^{\mathrm{s}}}{I_{\mathrm{mol}}^{\mathrm{s}}} \tag{12.5.12}$$

这里 $I_{\mathrm{mol}}^{\mathrm{s}}$ 是在相同入射激发强度 $I_0=c\varepsilon_{\mathrm{sol}}|\boldsymbol{E}_0|^2/(8\pi)$ 作用于金属聚集体, 在没有金属样品时的分子强度. 整个系统的拉曼增强 Y 可以分解成三个因子的乘积 $Y=Y_1\times Y_2\times Y_3$, 其中 Y_1 来自金属聚集粒子响应的激发平面波电场引起的增强; Y_2 是分子-复杂形状金属粒子系统相对于分子正常(即没有金属样品时)拉曼强度的增强; Y_3 是由于光和金属聚集粒子的互作用由分子与热点粒子系统发射的光强增强. Y_1, Y_2, Y_3 的表式分别为

$$Y_1=\frac{I_{\mathrm{h}}}{I_0},\qquad Y_2=\frac{I_{\mathrm{h}}^{\mathrm{s}}/I_{\mathrm{h}}}{I_{\mathrm{mol}}^{\mathrm{s}}/I_0},\qquad Y_3=\frac{I_{\mathrm{t}}^{\mathrm{s}}}{I_{\mathrm{h}}^{\mathrm{s}}} \tag{12.5.13}$$

Y_1 代表到达热点的入射光强度的放大, 和产生热点的整个粒子簇的能力有关, 因而也和金属粒子聚集的分型性质有关. Y_2 对整个增强的贡献与球形粒子的尺寸可比拟的粗糙度有关, 它的增强可以测量得到; Y_3 决定于粗糙度(类似于 Y_1), 在小的频移和大的波长限制下, $Y_3=Y_1$.

数值计算的结果示于表 12-5-1~表 12-5-3. 表 12-5-1 给出了吡啶分子吸附在 50 个粒子的聚集体上的增强因子. 比较可知, 代表热点上入射光强的增强因子 Y_1 和热点粒子-分子系统其余聚集粒子散射场相互作用的增强因子 Y_3 是和整个聚集的分型性质有关. Y_2 则与接近于分子的聚集的结构有关. 对于在甲醇中的银和金聚集粒子, 它们的 Y_2 增强因子和 Y_1Y_3 乘积处于相同范围. 真空中与银聚集粒子相比, 金聚集粒子 Y_1Y_3 乘积对增强的贡献较小, 然而两者的 Y_2 因子贡献可以相比. 整个增强因子 Y 对于真空中金聚集粒子达到 10^8 量级, 对于银则达到 10^{10} 量级. 溶剂对银的增强影响小, 对金的增强影响则较大. 这是因为激发能的频移, 由于溶

剂的存在增强因子 Y_2 在激发频率下获得最大值，这一频移将金的介电常量带入自由电子区，使得金属金成了好的增强体. 对于银而言，真空激发频率总是在自由电子区，因而溶剂效应较小. 金聚集粒子的增强行为是两种相对贡献叠加的结果: 从真空到溶剂甲醇, Y_2 减少, Y_1Y_3 乘积增加.

表 12-5-1　吡啶分子吸附在 50 个粒子的集聚体上的增强因子

金属粒子	介质环境	波长/nm	Y_1	Y_2	Y_3	Y
Ag	真空	624	748	5.91×10^5	106	4.7×10^{10}
Ag	甲醇	799	997	1.70×10^5	124	2.1×10^{10}
Au	真空	607	11	7.83×10^5	11	9.5×10^7
Au	甲醇	799	421	6.30×10^5	45	1.2×10^9

注: 球粒子半径 5 nm, 激发波长是真空中的数值.

表 12-5-2　吡啶分子吸附在 100 个粒子的集聚体上的增强因子

金属粒子	介质环境	波长/nm	Y_1	Y_2	Y_3	Y
Ag	真空	624	781	5.91×10^5	160	7.4×10^{10}
Ag	甲醇	799	1040	1.70×10^5	176	3.1×10^{10}
Au	真空	607	12	7.83×10^5	26	2.4×10^8
Au	甲醇	799	499	6.30×10^5	39	1.2×10^9

注: 球粒子半径 5 nm, 激发波长是真空中的数值.

表 12-5-3　吡啶分子吸附在甲醇中 50 个粒子的集聚体上的增强因子

金属粒子	R/nm	Y_1	Y_2	Y_3	Y
Ag	10	313	1.02×10^7	88	2.8×10^{11}
Ag	20	419	7.44×10^8	63	2.0×10^{13}
Au	10	179	1.29×10^7	103	2.4×10^{11}
Au	20	337	6.62×10^8	67	1.5×10^{13}

注: R 是球粒子半径, 真空中的激发波长 830 nm.

比较表 12-5-1 和表 12-5-2, 可以知道聚集粒子数对增强因子的影响. 聚集粒子数的增加没有改变 Y_2 的贡献，然而增加了 Y_1Y_3 乘积，因此总的增强因子变大了. 表 12-5-3 说明了球粒子的不同半径对增强因子的影响, 20 nm 尺度的粒子比 10 nm 粒子构成的聚集体系具有高的增强因子. 发现半径 20 nm 的粒子的聚集体的总增强和实验结果 10^{13}~10^{14} 吻合得很好[4].

上述理论对增强因子的研究是在考虑金属和分子间的静电相互作用框架内进

行的. 因而化学增强部分没有计及, 如果考虑金属和分子间的电荷转移, 则对增强因子作某种修正[108]. 金属的响应只考虑了传导电子壁散射相关的量子尺寸效应, 纳米晶光谱的等离子吸收频率的移动, 即金属响应的尺寸修正也应计及. 对模型进一步的改进, 将描述单个粒子的单偶极子离散成多个偶极子, 解整个耦合偶极子方程, 对任意形状的纳米粒子求解增强因子相当重要[116].

12.6　针尖增强近场拉曼散射

光学的衍射效应使得拉曼光谱测量的空间分辨率受到限制, 正如第 6 章 6.7 节所述, 可见光照射和用油浸物镜的空间分辨率极限 230 nm. 20 世纪末, 人们将拉曼光谱术和扫描探针显微镜(SPM), 扫描隧道显微镜(STM), 原子力显微镜(AFM)等联用, 构成针尖增强近场拉曼光谱(tip-enhanced Raman spectroscopy, 简称 TERS)系统. TERS 不仅得到测量拉曼谱高的空间分辨率, 而且获得高的检测灵敏度, 克服了常规 SERS 存在的需要粗糙的衬底表面和特定的衬底金属的限制, 即使在非金属表面, 光滑的单晶表面几十纳米的微小区域均能获得强的 SERS 信号, 并且可以将两种表面增强机制, 电磁增强机制和化学增强机制分开进行考虑[9~13,117].

12.6.1　针尖增强拉曼散射原理和针尖局域场增强

如果将一个很细的金属针尖接近衬底表面(图 12-6-1), 当一束激光照射针尖和衬底之间的局部区域, 由于金属针尖在顶端部位发射局域表面等离子体极化声子[33,118~121], 局域强电磁场使得这一局部小体积内分子的拉曼散射得到增强, 形成所谓的针尖增强拉曼散射. 这里样品受到近场光(激光)的照射, 样品的拉曼散射光通过物镜在远场进行收集. 这样的系统中衬底上镀以银岛屿膜则可以更有效地放大信号.

针尖增强源于静电避雷针效应, 归于针尖结构的几何奇异性. 局域的表面等离子体共振和激发波长紧密相关. 入射激光沿极化方向在金属中驱动自由电子, 当某个瞬间金属中的电荷密度为零时, 电荷集聚在金属表面. 当入射光的偏振方向垂直于针尖轴, 则在针尖表面直径上相对那些点具有相反的电荷. 结果是针尖的最前端不带电荷, 不出现场增强. 另一方面当入射光的偏振方向平行于针尖轴, 感应的表面电荷密度几乎呈旋转对称的, 针尖端具有最大的振幅[120,123,124]. 由于针尖产生的增强效应涉及针尖下非常小的体积范围内的分子, 因而能够提供由针尖尺度决定的很高的空间分辨率, 以及不受衬底类型的影响能够选择适当的衬底, 根据表面选择定则研究表面吸附分子取向和互作用等过程.

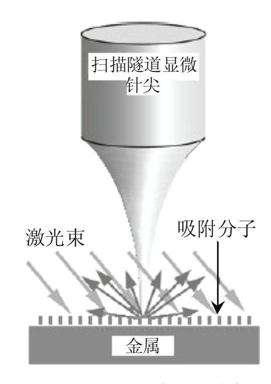


图 12-6-1　针尖增强拉曼散射近场局域性质示意图.

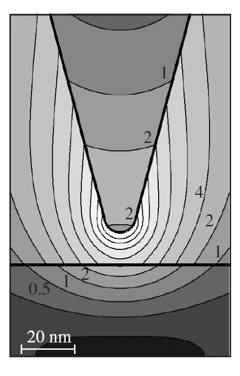


图 12-6-2　计算的局域场 $E_L(\boldsymbol{r}, \omega)$在金针尖附近的分布[122].

为了了解针尖部分场的分布情况，对平行于针尖轴平面内的局域场分布进行了计算. 图 12-6-2 是玻璃衬底上面金针尖附近平行于针尖轴平面内的局域场 $E_L(r, \omega)$分布的计算结果，照射的激光是同轴聚焦的厄米(Hermite)-高斯(Gauss)(1，0)激光模. 图上给出的增强场在所有的三维方向局限于直径 20 nm 的针尖顶角部分. 激光照射针尖位置说明这是一个纳米尺度的光源. 为了在针尖部位达到一个强的场增强，激发光的电场需要沿针尖轴方向偏振. 计算的最大的电场强度的增强为

$$M=\frac{|E_L(r,\omega)|^2}{|E_i(r,\omega)|^2} \tag{12.6.1}$$

其中 $E_L(r, \omega)$是针尖局域场，$E_i(r, \omega)$是入射激光场. 当计算的条件为：激光激发波长 830 nm，金针尖(直径 10 nm)时，得到的最大增强等于 250. 值得指出，针尖的形状所用的材料对场增强产生影响. 人们对最佳针尖进行了探索[124, 125].

12.6.2　针尖增强拉曼技术

图 12-6-3 是针尖增强拉曼散射(TERS)系统图. 原子力显微镜(AFM)置于显微镜的的调节台上(粗调)，相对于激光聚焦点预调准悬臂. 568 nm 的激光束通过装置在下端的油镜(物镜)聚焦在针尖上. 针尖以“针尖扫描模式”扫描，而样品在 xy 方向通过压电调节台扫描. 在这样的工作模式，针尖高度的反馈仍由 AFM 控制，显微镜物镜的 z 方向和压电马达同步以保证针尖和显微镜物镜的光学对准. 样品的形貌图按这样的模式记录下来，以方便寻找样品表面感兴趣的位置. 当针尖固定在样品的特定位置上即可测量 TERS 谱. 测量中的激光功率 2 mW，曝光时间 100s. 记录 TERS 谱以后，针尖在原来测试点缩回 700 nm，记录探针没有和样品相互作用情形下的谱作为参考谱. 为了检验针尖是在没有样品下拾取信息，TERS 参

考谱总是在原来的样品方位不放置样品测量得到的. 采用氪离子激光的 568 nm 波长作激发线是既考虑激发红移表面等离子共振[126], 又避免与 AFM 反馈二极管激光器系统的串扰.

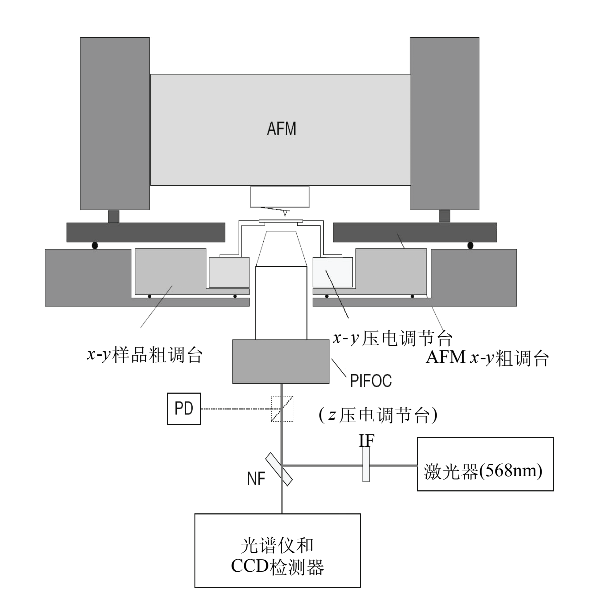


图 12-6-3　针尖增强拉曼光谱(TERS)系统装置示意图. AFM 原子力显微镜, IF 干涉滤波器, NF 中性滤波器, PD 光电二极管[127].

12.6.3　针尖增强拉曼技术的针尖制备

TERS 针尖的制备对获得强的增强拉曼信号至关重要. 在 HCl 和乙醇(1∶1)溶液, 直流电压 2.2~2.4V 下由电化学蚀刻方法制备成小于 30 nm 的金针尖, 并研究了溶液成分和蚀刻电压对针尖表面结构和针尖锐度的影响[128].

图 12-6-3 TERS 系统中的针尖是采用的接触模式针尖. 针尖在镀银前的半径小于 10 nm, 以粒度为 10 nm, 纯度为 99.99%的银以每秒 0.05 nm 的速度在压力 10×10^{-4}b 的氩气中蒸镀, 随后进行 60s 氩气等离子蚀刻. 由此工艺制备的 TERS 探针的有效半径小于 50 nm. 该针尖储存在氩气中, 两天内使用.

12.6.4　胸腺嘧啶针尖增强拉曼散射

图 12-6-4 记录了胸腺嘧啶针尖增强拉曼散射谱, 谱线(a)是针尖和样品接触, 与样品有反馈下测量的胸腺嘧啶 TERS 谱, 拉曼谱线(b)是针尖缩回情况, 即没有增强下样品的背景拉曼信号. 和(b)相比谱线(a)信号明显增强. 看来 TERS 谱与标准的拉曼谱更相似, 这样的观察是建立在强度比, 带宽和谱带位置的基础上的.

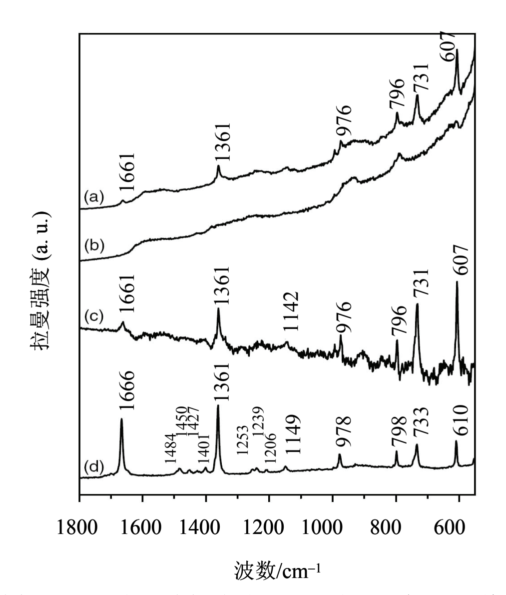


图 12-6-4　(a)针尖接触和(b)针尖不接触胸腺嘧啶针尖增强拉曼光谱, (c)由(a)和(b)的差谱, (d)标准的胸腺嘧啶粉末拉曼谱[127].

腺嘌呤纳米晶的针尖近场拉曼光谱研究采用了银层镀在 AFM 的无孔径的针尖上进行测量的. 图 12-6-5 是腺嘌呤的分子结构和原子排序. 图 12-6-6(a)是镀银的针尖和样品表面接触时测量的腺嘌呤纳米晶针尖增强近场拉曼光谱, 图 12-6-6(b)是腺嘌呤纳米晶的远场拉曼谱, 即不用涂银针尖, 在相同的曝光时间 60s 和同一显微镜下测量的结果. 这种情形下只测量到一个弱的 723 cm^{-1} 峰(923 cm^{-1} 峰是显微镜盖玻片的拉曼峰). 图 12-6-6(a)清楚地记录了 8 个拉曼振动模, 其中两个模 739 cm^{-1} 和 1328 cm^{-1} 非常强.

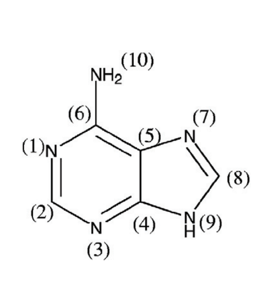


图 12-6-5　腺嘌呤的分子结构和原子排序[129].

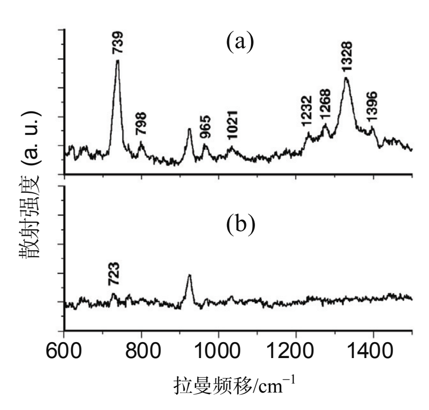


图 12-6-6　腺嘌呤纳米晶(a)针尖增强近场拉曼谱和(b)远场拉曼谱. 923 cm^{-1} 峰来自玻璃衬底[129].

表 12-6-1 是腺嘌呤的拉曼振动模及其所有模的指认．一共测量到 8 个正则振动模，它们的峰位分别由腺嘌呤纳米晶的针尖增强拉曼光谱(TERS)，胶体银吸附的腺嘌呤分子的表面增强拉曼光谱(SERS)，多晶腺嘌呤的常规拉曼光谱(NR) 测量得到的以及在(B3LYP) B3LYP/6-31++ G(d, p)基集下采用密度泛函理论计算得到的[130]．这些振动模的指认则由文献[130]对多晶腺嘌呤给出．这里需着重说明，739 cm^{-1} 的 H 带是整个腺嘌呤分子的环的呼吸模, 1328 cm^{-1} 的 B 带则是两组不同振动模的总和: 一组模是由 C_2-H，C_8-H，N_9-H 的平面弯曲振动模为主和贡献较小的 C_6-N_1, O_8-N_9, N_3-C_4 的伸缩振动模构成的；另一组是由 C_5-N_7, N_1-C_2 对称伸缩振动和 C_2-H，C_8-H 对称平面弯曲振动耦合构成的．其余 6 个谱带是腺嘌呤分子的内振动模．TERS 测量的 739 cm^{-1} 环呼吸模比 SERS 测量的高 6 cm^{-1}，比正常拉曼光谱测量的高 16 cm^{-1}，即 SERS 的结果比常规拉曼测量的高 10 cm^{-1}．环呼吸模在其他的 SERS 中结果出现相当不同的数值: 731 cm^{-1}, 732 cm^{-1}(银电极), 732 cm^{-1} (真空淀积银岛屿膜), 735 cm^{-1} (银纳米颗粒)[93,131~133]．这说明镀银针尖的动态接触样品引起的频移和常规 SERS 借助分子在银表面的热稳定吸附的频移是不同的，归于银原子镀在针尖上使腺嘌呤分子产生形变的结果[129].

表 12-6-1　腺嘌呤纳米晶的振动模和指认(频率单位: cm^{-1})

谱带	TERS (a)	SERS (b)	NR (b)	B3LYP (b)	平面	指认*(b)
A	1401	1397	1419	1441	in	str: C_4-N_9, C_4-C_5, C_6-C_{10}, N_7-C_8, bend: C_2-H
B	1328	1336	1333	1372	in	bend: C_2-H, C_8-H, N_9-H, str: C_6-N_1, O_8-N_9, N_3-C_4
				1365	in	str: C_5-N_7, N_1-C_2, bend: C_2-H, C_8-H
C	1247	1268	1248	1272	in	bend: C_8-H, N_9-H, str: N_7-C_8
D	1232	1244	1234	1246	in	rock: NH_2, str: C_5-N_7, N_1-C_2, C_2-N_3
E	1021	1029	1025	1012	in	rock: NH_2
F	965	961	942	942	in	def R5 (sqz group N_7-C_8-N_9)
G	798	790	797	805	out	def R6(wag C4-C5-C6), wag C8-H
H	739	733	723	726	in	ring breath whole molecule (distorted)

注: “in”: 平面内振动, “out”: 不在平面内振动, “str”: 伸缩振动, “bend”: 弯曲振动, “rock”: 摇摆振动, “def”: 变形振动, “wag”: 摇动, “Breath”: 呼吸振动, “R5”: 五元环, “R6”: 六元环. (a)[129]; (b)[130].

参　考　文　献

[1] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Chem Phys Lett, 1974, 26: 163
[2] Jeanmaire D J, Van Duyne R P. J Electroanal Chem, 1977, 84: 1
[3] Albrecht M G, Creighton J A. J Am Chem Soc, 1977, 99: 5215
[4] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S. Phys Rev Lett, 1997, 78: 1667

[5] Kneipp K, Kneipp H, Itzkan I, Dasari R D, Feld M S. Chem Phys, 1999, 247: 155
[6] Nie S, Emory S R. Science 1997, 275: 1102
[7] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. J Phys Chem B, 2002, 106: 9463
[8] Weaver M J, Zou S Z, Chan H Y H. Anal Chem, 2000, 72: 38A
[9] Hayazawa N, Inouye Y, Sekkat Z, Kawata S. Opt Commun, 2000, 183: 333
[10] Stockle R M, Suh Y D, Deckert V, Zenobi R. Chem Phys Lett, 2000, 318: 131
[11] Anderson M S. Appl Phys Lett, 2000, 76: 3130
[12] Nieman L T, Krampert G M, Martinez R E. Rev Sci Instrum, 2001, 72: 1691
[13] Hartschuh A, Sanchez E J, Xie X S, Novotny L. Phys Rev Lett, 2003, 90: 095503
[14] Garcia–Vidal F J, Pendry J B. Phys Rev Lett, 1996, 77: 1163
[15] Corni S, Tomasi J. J Chem Phys, 2002, 116: 1156
[16] Jiang J, Bosnick K, Maillard M, Brus L. J Phys Chem B, 2003, 103: 9964
[17] Etchegoin P, Cohen L F, Hartigan H, Brown J C, Milton M J T, Gallop J C. J Chem Phys, 2003, 119: 5281
[18] Rojas R, Claro F. J Chem Phys, 1993, 98: 998
[19] Oldenburg S T, Wescott S L, Averitt R D, Halas N J, J Chem Phys, 1999, 111: 4729
[20] Nikoobakht B, Wang J, El–Sayed M. Chem Phys Lett, 2002, 366: 17
[21] Nikoobakht B, El–Sayed M. Russ J Math Phys, 2003, 107: 3372
[22] Laurent G, Félidj N, Aubard J, Lévi G, Krenn J R, Hohenau A, Schider G, Leitner A, Aussenegg F R. Phys Rev B, 2005, 71: 045430-1
[23] Krenn J R, Schider G, Rechberger W, Lamprecht B, Leitner A, Aussenegg F R, Weber J C. Appl Phys Lett, 2000, 77: 3379
[24] Schider G, Krenn J R, Gotschy W, Lamprecht B, Ditlbacher H, Leitner A, Aussenegg F R. J Appl Phys, 2001, 90: 3825
[25] Schider G, Krenn J R, Hohenau A, Ditlbacher H, Leitner A, Aussenegg F R, Schaich W L, Puscasu I, Monacelli B, Boreman G. Phys Rev B, 2003, 68: 155427
[26] Schaich W L, Schider G, Krenn J, Leitner A, Aussenegg F R, Puscasu I, Monacelli B, Boreman G. Appl Opt, 2003, 42: 1
[27] Amra C. J Opt Soc Am, 1993, 10, 365
[28] Vincent P. Differential Methods in Progress in Optics. Wolf E. Berlin: Springer–Verlag, 1980
[29] Montiel F, Neviere M. J Opt Soc Am A, 1994, 11: 3241
[30] Li L. J Opt Soc Am A, 1996, 13: 1024
[31] Saillard M, Maystre D. J Opt Soc Am A, 1990, 7: 982–990
[32] Maradudin A A, Michel T, McGurn A R, Mendez E R. Ann Phys, 1990, 203: 255
[33] Nieto–Vesperinas M. Scattering and Diffraction in Physical Optics New York: Wiley 1991: 232
[34] Moharam M G, Gaylord T K. J Opt Soc Am A, 1986, 3: 1780
[35] Furtak T E, Reyes J. Surf Sci, 1980, 93: 351
[36] Burstein E, Chen C Y. Proc of 7th Intern Conf Raman Spectroscopy. Murphy W F. Ottawa, Canada 1980
[37] Otto A. Surf Sci, 1980, 101: 99
[38] Otto A. Appl Surf Sci, 1980, 6: 309
[39] Otto A. Light Scattering in Solis IV. Cardona M, Guntherot G. Berlin: Springer-Verlag, 1984: 2889
[40] Chang R K, Furtak T E. Surface-Enhanced Raman Scattering. New York: Plenum, 1982
[41] Otto A. Phys Rev B, 1983, 27: 5132
[42] Arya K, Zeyher R. Light Scattering in Solis IV. Cardona M, Guntherot G, Berlin: Springer-Verlag, 1984: 419
[43] Moskovits M. Rev Mod Phys, 1985, 57: 783
[44] Birke R L, Lu T, Lombardi J R. Tech Charact Electrodes Electrochem Processes. Varma R, Selman J R. New York: Wiley, 1991

[45] Pettinger B. Adsorption of molecules at metal electrodes. Lipkowski J, Ross P N. New York: VCH Publishers, 1992
[46] Pemble M E. Vibrational Spectroscopy from Surfaces. in Surface Analysis – The Principle Techniques. Vickerman J C, Chichester. England: John Wiley & Sons, 1997
[47] Campion A, Kambhampati P. Chem Soc Rev, 1998, 27: 241
[48] Tian Z Q, Ren B. Encyclopedia of Electrochemistry, 2003, 3, 572
[49] Tian Z Q, Ren B. Annu Rev Phys Chem, 2004, 55: 197
[50] Kerker M, Wang D S, Chew H. Appl Opt, 1980, 19: 3373
[51] Gersten J. J Chem Phys, 1980, 72: 5779
[52] Wang D S, Chew H, Kerker M. Appl Opt, 1980, 19: 2256
[53] McCall S L, Platzman P M, Wolff P A. Phys Lett A, 1980, 77: 381
[54] Gersten J, Nitzan A. J Chem Phys, 1980, 73: 3023
[55] Aravind P K, Hood E, Metiu H. Surf Sci, 1981, 109: 95
[56] Moskovits M. J Chem Phys, 1978, 69: 4159
[57] DiLella D P, Gohin A, Lipson R H, McBreen P, Moskovits M. J Chem Phys, 1980, 73: 4282
[58] Burstein E, Chen C Y. Proc 7th Intern Conf Raman Spectroscopy. Murphy W F. Ottawa, 1980: 346
[59] Chen C Y, Burstein E. Phys Rev Lett, 1980, 45: 1287
[60] Yamaguchi T, Yoshida S, Kinbara A. J Opt Soc Am, 1972, 62: 634
[61] Tsang J C, Kirtley J R, Bradley J A. Phys Rev Lett, 1979, 43: 772
[62] Tsang J C, Kirtley J R, Theis T N, Jha S S. Phys Rev B, 1982, 25: 5070
[63] Sanda P N, Warlaumont J W, Demuth J E, Tsang J C, Christman K, Bradley J A. Phys Rev Lett, 1980, 45: 1519
[64] Girlando A, Philpott M R, Heitmann D, Swalen J D, Santo R. J Chem Phys, 1980, 72: 5187
[65] Jha S S, Kirtley J R, Tsang J C. Phys Rev B, 1980, 22: 3973
[66] Aravind P K, Nitzan A, Metiu H. Surf Sci, 1981, 110: 189
[67] Aravind P K, Metiu H. Chem Phys Lett, 1980, 74: 301
[68] Arya K, Zeyher R, Maradudin. Solid State Commun, 1982, 42: 461
[69] Moskovits M. Solid State Commun, 1979, 32: 59
[70] Kambhampati P, Child C M, Campion A. J Chem Soc Faraday Trans, 1996, 92: 4775
[71] Lombardi J R, Birke R L, Lu T, Xu J. J Chem Phys, 1986, 84: 4174
[72] Persson B N J. Chem Phys Lett, 1981, 82: 561
[73] Arya K, Zeyher R. Phys Rev B, 1981, 24: 1852
[74] Adrian F J. J Chem Phys, 1982, 77: 5302
[75] Ueba H. Surf Sci, 1983, 129: L267; 131: 347
[76] Osawa M, Matsuda N, Yoshii K, Uchida I. J Phys Chem, 1994, 98: 12702
[77] Rubim J C, Corio P, Ribeiro M C C, Matz M. J Phys Chem, 1995, 99: 15765
[78] Arenas J F, Lopez Tocon I, Otero J C, Marcos J I. J Phys Chem, 1996, 100: 9254
[79] McCall S L, Platzman P M. Phys Rev B, 1980, 22: 1660
[80] Naaman R, Bnelow S J, Cheshnovsky O, Herschbach D R. J Phys Chem, 1980, 84: 2694
[81] Heller E J, Sundberg R L, Tannor D. J Phys Chem, 1982, 86: 1822
[82] Kambhampati P, Child C M, Foster M C, Campion A. J Chem Phys, 1998, 108: 5013
[83] Xue G, Ding J F, Zhang M S. Chinese Science Bulletin, 1991, 36: 1339
[84] Vo-Dinh T, Stokes D L, Griffin G D, Volkan M, Kim U J, Simon M I. J Raman Spectroscopy, 1999, 30: 785
[85] Golab J T, Sprague J R, Carron K T, Schatz G C, Van Duyne R P. J Chem Phys, 1988, 88: 7942
[86] Kneipp K, Kneipp H, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S. Chem Rev, 1999, 99: 2957
[87] Kneipp K, Wang Y, Dasari R R, Feld M S. Appl Spectroscopy, 1995, 49: 780
[88] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman L T, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S. Phys Rev Lett, 1996, 76: 2444

[89] Michaels A M, Nirmal M, Brus L E. J Am Chem Soc, 1999, 121: 9932
[90] Michaels A M, Jiang J J, Brus L. J Phys Chem B, 2000, 104: 11965
[91] Meixner A J, Vosgröne T, Sackrow M. J of Luminescence, 2001, 94-95: 147
[92] Krug II J T, Wang G D, Emory S R, Nie S. J Am Chem Soc, 1999, 121: 9208
[93] Kneipp K, Kneipp H, Deinum G, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S. Appl Spectrosc, 1998, 52: 175
[94] Xu H, Bjerneld E J, Kall M, Borjesson L. Proc of 4th Intern Workshop on Single Molecule Detection and Ultrasensitive Analysis in the Life Sciences, Berlin, Germany, 1998
[95] Kneipp K, Kneipp H, Kartha V B, Manoharan R, Deinum G, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S. Phys Rev E, 1998, 57: 6281
[96] Skinner J L, Moerner W E. J Phys Chem, 1996, 100: 13251
[97] Kerker M, Wang D S, Chew H. Appl Opt, 1980, 19: 4159
[98] Xu H, Aizpurua J, Kall M, Apell P. Phys Rev E, 2000, 62: 4318
[99] Tsai D P, Kovacs J, Wang Z, Moskovits M, Shalaev V M, Suh J S, Botet R. Phys Rev Lett, 1994, 72: 4149
[100] Brouers F, Blacher S, Lagarkov A N, Sarychev A K, Gadenne P, Shalaev V M. Phys Rev B, 1997, 55: 13234
[101] Stockmann M I, Shalaev V M, Moskovits M, Botet R, George T F. Phys Rev B, 1992, 46: 2821
[102] Miertus S, Scrocco E, Tomasi J. Chem Phys, 1981, 55: 117
[103] Cammi R, Tomasi J. J Comput Chem, 1995, 16: 1449
[104] Persico M, Tomasi J. Chem Rev, 1994, 94: 2027
[105] Vicsek T, Fractal Growth Phenomena. Singapore: World Scientific Press, 1989
[106] Weitz D A, Olivera M. Phys Rev Lett, 1984, 52: 1433.
[107] Draine B T. Astrophys J, 1988, 333: 848
[108] Kreibig U, Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995
[109] Euler J. Z Phys, 1954, 137: 318
[110] Markel V A, Shalaev V M, Stechel E B. Phys Rev B, 1996, 53: 2425
[111] Shalaev V M. Phys Rep, 1996, 272: 61.
[112] Placzek G. Handbuch der Radiologie. Marx E. Leipzig: Akademische, 1934 Vol. VI, Part 2
[113] Corni S, Tomasi J. J Chem Phys, 2001, 114: 3739
[114] Corni S, Tomasi J. Chem Phys Lett, 2001, 342: 135
[115] Arenas J F, Tocon I L., Otero J C, Marcos J I. J Phys Chem, 1996, 100: 9254
[116] Yang W H, Schatz G C, Van Duyne R P. J Chem Phys, 1995, 103: 869
[117] 任斌, 王喜. 针尖增强拉曼光谱技术、应用和发展. 第 13 届全国光散射会议大会邀请报告, 上海 2005 年 10 月 26 日
[118] Fischer U Ch, Pohl D W. Phys Rev Lett, 1989, 62: 458
[119] Furukawa H, Kawata S. Opt Commun, 1998, 148: 221
[120] Novotny L, Sanchez E J, Xie X S. Ultramicroscopy, 1998, 71: 21
[121] Jersh J, Demming F, Hildenhagen L J, Dickmann K. Appl Phys A, 1998, 66: 29
[122] Hartschuh A, Beversluis M R, Bouhelier A, Novotny L. Phil Trans R Soc Lond A, 2004, 362: 807
[123] Larsen R E, Metiu H. J Chem Phys, 2001, 114: 6851
[124] Martin Y C, Hamann H F, Wickramasinghe H K. J Appl Phys, 2001, 89: 5774
[125] Krug J T I., S′anchez E J, Xie X S. J Chem Phys, 2002, 116: 10 895
[126] Renger J, Grafstrom S, Eng LM, Deckert V J. Opt Soc Am A, 2004, 21: 1362
[127] Rasmussen A, Deckert V. J Raman Spectrosc, 2006, 37: 311
[128] Ren B, Picardi G, Pettinger B. Review of Scientific Instruments, 2004, 75: 837
[129] Watanabe H, Ishida Y, Hayazawa N, Inouye Y, Kawata S. Phys Rev B, 2004, 69: 155 418
[130] Giese B, McNaughton D J. J Phys Chem B, 2002, 106: 101
[131] Kim S K, Joo T H, Suh S W, Kim M S. J. Raman Spectrosc, 1986, 17: 381

[132]　Otto C, van den Tweel T J J, de Mul F F M, Greve J. J Raman Spectrosc, 1986, 17: 289
[133]　Otto C, de Mul F F M, Huizinga A, Greve J. J Phys Chem, 1988, 92: 1239
[134]　吴国祯. 表面增强拉曼峰强的研究. 光散射学报, 1990, 2: 1
[135]　武建劳, 郇宜贤, 傅克德, 张鹏翔. 表面增强拉曼散射概述. 光散射学报, 1994, 3: 52; 1994, 6: 109
[136]　田中群, 任斌, 王仲权. 表面增强拉曼散射光谱在电化学中的应用及进展. 光散射学报, 1998, 10: 186
[137]　任斌, 田中群. 表面增强拉曼光谱的研究进展. 现代仪器, 2004, 第五期第 1 页
[138]　顾仁敖, 姚建林, 袁亚仙, 田中群等. 时间分辨表面增强拉曼光谱研究银电极表面硫脲和 ClO_4^-共吸附层的结构. 光散射学报, 1998, 10: 1

第 13 章　聚合物和液晶的光散射

本章考虑聚合物和液晶之间的密切关联，将它们的光散射研究放在同一章中介绍. 关于聚合物的光散射，介绍聚合物的发展历史及其分类；一维，三维和无序聚合物的振动性质；聚合物静态和动态光散射的基本理论以及生物聚合物的动态光散射；聚合物纳米薄膜的布里渊散射，聚合物膜的时间分辨拉曼光谱和聚合物-碳纳米管复合结构的拉曼光谱；聚合物的玻璃相变和声子弛豫，玻璃相变的拉曼光谱以及玻璃相变声子弛豫的布里渊光谱；最后讨论光散射在聚合物分子形态和链结构、反应机制、拉伸挤压效应、共聚物成分检测等方面应用. 关于液晶的光散射，介绍液晶的较详细分类、结构和对称性、着重讨论液晶蓝相、重入相和无公度相；液晶的热力学和光散射理论及其电光效应、红外吸收、瑞利散射和拉曼散射；液晶取向序的拉曼散射原理和测量；液晶相变、铁电液晶相变和构象；最后讨论液晶聚合物在电场下的弹性光散射和非弹性拉曼散射. 有关本章的评述论文和专著见参考文献[1], [4], [5], [8], [10], [12], [16], [20], [21], [26], [39], [47], [55], [90]~[92], [95], [97]~[99], [106], [115], [123], [124], [126], [135], [149], [151], [152], [157], [158].

13.1　聚合物的发展和分类

自 19 世纪中后期发现合成聚合物以来，直到 20 世纪 30 年代后期才成功制备合成聚合物，并获得应用. 合成聚合物的出现，一方面因战时需要寻找天然材料的替代品如橡胶，另一方面对合成聚合物材料性质的认识，作为聚合物原材料的石油和聚合物加工技术如挤压、模铸技术的发展均需要时间. 第一个合成聚合物硝酸纤维素，或者称赛璐珞是从天然纤维素棉花中提取得到的. 酚醛塑料是通过苯酚反应，由焦油和用于药物防腐的甲醛蒸馏得到的产品，于 1907 年申请了专利. 不同化学条件下形成树脂至少是 30 年以后的事. 树脂用作电缆的绝缘材料本质上属于酚醛塑料. 在改进的纤维素基础上出现的醋酸纤维素是第一个商用聚合物. 它是由如下右边的基团替代 OH 基团形成的

$$\mathrm{OH} \longleftarrow \text{—O—C}(=\mathrm{O})\mathrm{CH_3}$$

尽管在1865年发现了醋酸纤维素，并于1894年申请了专利，但是30年后它才被制作塑料. 一次世界大战期间，它用于机翼防火掺杂剂，战后用作人造丝的理

想材料. 1927年出现了质量好的片状醋酸纤维素, 40年代末它成为重要的铸模材料. 当今醋酸纤维素仍然用作香烟的过滤嘴和包封材料. 上面提及的人造丝是从重构纤维素制成的. 从木材纸浆得到的纤维素转化成可溶性的纤维素衍生物及其重构衍生物. 这种材料不属于合成聚合物, 是属于加工过的天然聚合物. 现代合成聚合物的重要材料聚苯乙烯(PVC)首先于1930年制备出来. 1835年发现了聚氯乙烯, 直到1939年在德国和美国开始大规模生产. 那时德国也开始生产刚性的PVC, 替代一次世界大战期间使用的价格昂贵, 性能较差的甲基橡胶. 1932年出现了合成聚丁二烯橡胶. 它在俄国是从土豆发酵得到的酒精制备的, 在美国氯丁橡胶则是从煤得到的乙炔制备的. 1934年首次以合成氯丁橡胶制成了汽车轮胎, 1937年美国在聚异丁烯基础上发展了丁基橡胶, 与天然橡胶相比该材料具有低的回弹力, 优越的耐化学性和低的渗气性. 1938年杜邦公司生产了尼龙6-6, 它于1939年首次股票上市. 尼龙铸粉的出现以其优越的耐化学性, 耐磨蚀性, 低摩擦性, 高强度和材质轻成为工程元件的重要材料. 1945年出现了硅树脂橡胶, 与有机橡胶碳基橡胶相比具有强的抗高温能力. 1950年出现从烯烃得到的聚烯烃聚合物, 它的分子中包含双键和化学结构式. 1953年通过催化剂在低压过程下生产聚乙烯. 具有密度大, 硬度高, 抗热性好等优点. 1954年生产出高摩尔质量的固体聚合物, 1962年通过定向聚合大量生产聚乙烯. 1898年发现的交联聚碳酸酯到了1953年成功地制出了线型热塑聚碳酸酯, 并在1960年投入生产. 该材料相当强固, 抗温性好. 1980年出现了液晶聚合物, 热塑共聚物. 在降低聚合物的生产成本上, 1970~1980年期间发展了聚合物混合物, 统计表明, 1987年60%~70%的聚烯烃和23%的其他聚合物形成了聚合物混合物. 在聚合物的研究和发展的进程中, 聚合物化学工作者正在发展新的聚合物的同时为老的聚合物发展新的聚合过程和技术, 以提高性能和扩展应用.

聚合物是由许多小分子通过共价键链接起来的大分子. 它的分子量大, 分子链具有柔性, 呈链状结构. 它被分成两类: 一类是天然聚合物(或者被称为生物聚合物), 另一类是人工合成聚合物. 聚合物按结构可以分为线型聚合物, 支链聚合物和网络聚合物; 按其性质可以分为热塑性聚合物, 橡胶高弹聚合物和热固性聚合物. 当然这两类是紧密相关的. 从性质分类考虑, 热塑性聚合物以块状形式予以应用. 它们是以线型分子和支链分子构成的, 加热时产生软化和融化, 通过加热进行模铸或者再模铸. 在熔融态分子呈团圈状分布, 在冷却至某个温度(玻璃态温度)产生玻璃相变, 形成属于一类冻结液体的玻璃, 出现部分结晶, 大部分则为非晶态. 某些情形则在一定的温度范围形成液晶相. 橡胶高弹聚合物是具有轻度交联的网络聚合物, 张应力下出现可逆伸展, 不伸展时分子呈随机盘绕状分布. 分子链的随机分布小导致系统的熵小, 实验上观察到的收缩现象是熵减小的结果. 交联阻止了当材料伸展时出现分子间的彼此流动. 橡胶在冷却时变成玻璃状, 或者部分结晶状; 加热时由于交联它们不能熔化不能产生流动. 热固性聚合物是具

有强的交联的密度大的三维网络聚合物. 它们是刚性的材料, 加热时不熔化, 在足够高的温度下发生分解. 这类聚合物的名字出于它们首先需加热形成交联或者进行熟化(固化), 这个名字也包括不需要通过加热形成熟化的热固性聚合物. 属于热固性聚合物的如环氧树脂, 苯酚树脂, 尿素-甲醛树脂等.

最简单的非聚合物液晶是长宽比大于6的棒状分子体系. 液晶聚合物属于热塑性聚合物中的子类. 主要分为三类: 第一类是主链液晶聚合物, 第二类是侧链液晶聚合物. 第三类是主链-侧链混合型液晶聚合物. 表13-1-1给出了天然和合成两类聚合物较详细的分类情况. 表13-1-1中最后一列列出了三类液晶聚合物. 液晶主链聚合物具有中介基通过刚性链或者柔性链形成聚合物的骨架; 液晶侧链聚合物中介基作为侧基通过柔软的分隔连到骨架; 混合型液晶聚合物(包括主链-侧链混合, 棒状-盘状混合型等). 这三类液晶合聚物的较详细的分类示于表13-1-2. 其中给出了各个结构元代表的实际含义. 低摩尔质量官能团液晶化合物能够聚合成大分子, 显示液晶态[1]. 液晶聚合物兼具液晶和聚合物的性质, 常规的晶体或者非晶材料不能与其比拟. 液晶主链聚合物分子呈平行排列, 材料坚硬, 抗高温; 液晶侧链聚合物能够和聚合物结合, 某些基团不熔化于聚合物中, 具有优异的光学性质, 因而可以用作非线性光学材料, 适合于制作光学存储器.

表 13-1-1　聚合物的基本分类

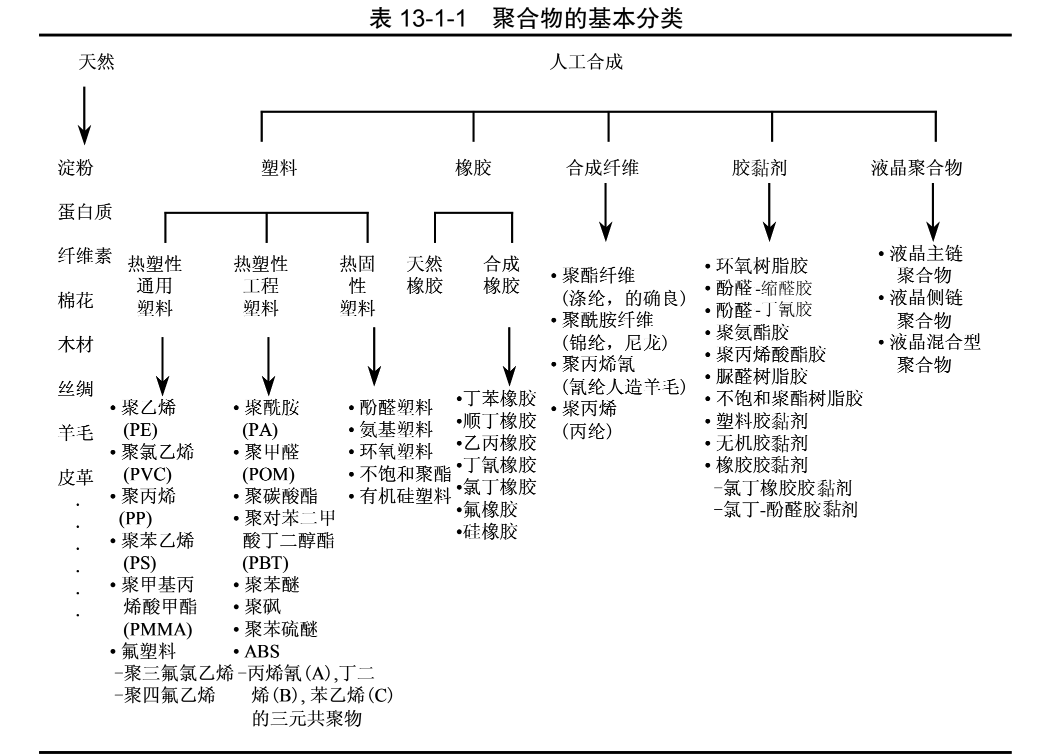


表 13-1-2　液晶聚合物的分子结构

液晶主链聚合物		液晶侧链聚合物		混合型液晶聚合物	
液晶刚性主链聚合物	液晶柔性主链聚合物	一般侧链聚合物	液晶侧链高弹体	液晶热固性聚合物	主-侧链，棒-盘状混合型
(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
(a′)	(b′)	(c′)	(d′)	(e′)	(f′)

注：表 13-1-2(a)棒状液晶刚性主链聚合物, (a′)盘状液晶刚性主链聚合物, (b)棒状液晶柔性主链聚合物, (b′)盘状液晶柔性主链聚合物, (c)棒状液晶柔性侧链聚合物, (c′)盘状液晶柔性侧链聚合物, (d)和(d′)棒状液晶柔性侧链高弹体, (e)棒状侧链液晶柔性热固性聚合物, (e′)棒状液晶刚性主链-柔性侧链混合热固性聚合物, (f)棒状主-侧链混合型液晶柔性聚合物, (f′)棒状主链-盘状侧链混合型液晶柔性聚合物.

13.2　聚合物振动性质

理论上采用 MS 和 PW 能带结构的计算研究揭示声子的性质, 包括声子散射截面, 能量密度分布, 辐射场分布, 散射强度. 实验上观察到了声学声子模, 类光学声子模, 混合模以及布拉格感应模等.

13.2.1　一维聚合物

聚合物是由许多基本单元重复结构而成的. 处理理想的一维聚合物的晶格振动时, 设想聚合物是由 n 个化学单元(每个单元包含 p 个原子)周期性重复构成的. 单个化学单元进行 $\varphi(\theta,l)$ 的螺旋对称操作, 即分子围绕该轴旋转 θ 角度, 然后沿该轴平移 l 距离. 整个聚合物链所需螺旋对称操作的次数和聚合物链的几何状态有关, 是由关系式 $\theta = 2\pi m/n$ 决定的[2]. 由于聚合物分子单元间的相互作用相当弱, 谐近似下只要考虑分子单元内的相互作用. 波矢沿着聚合物链方向, 不仅要考虑轴向的运动, 还要考虑其他方向的运动.

假设 R_i^n 是第 n 个化学单元中第 i 个内部位移坐标, 系统的势能可以表示为

$$V = V_0 + \sum_{n,i}\left(\frac{\partial V}{\partial R_i^n}\right)R_i^n + \frac{1}{2}\sum_{n,n',i,k}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i^n \partial R_k^{n'}}\right)R_i^n R_k^{n'} \tag{13.2.1}$$

将广义的力常数 $(F_R)_i^n$ 代替 $\left(\dfrac{\partial V}{\partial R_i^n}\right)$，以及 $(F_R)_{ik}^{nn'}$ 代替 $\left(\dfrac{\partial^2 V}{\partial R_i^n \partial R_k^{n'}}\right)$，并考虑平衡时 $(F_R)_i^n = 0$，以及链的周期性条件 $(F_R)_{ik}^{nn'} = (F_R)_{ik}^s$，这里 $s = |n-n'|$是第 n 个和第 n' 个化学结构元之间的相互作用距离，系统势能可以表示为

$$2V = \sum_{\substack{n \\ i,k}} (F_R)_{ik}^0 R_i^n R_k^n + \sum_{\substack{n,s \\ i,k}} [(F_R)_{ik}^s R_i^n R_k^{n+s} + (F_R)_{ki}^s R_i^n R_k^{n-s})] \tag{13.2.2}$$

同样可以得到动能表示

$$2T = \sum_{n,i} (G_P)_{ik}^0 P_i^n P_k^n + \sum_{\substack{n,s \\ i,k}} [(G_P)_{ik}^s P_i^n P_k^{n+s} + (G_P)_{ki}^s P_i^n P_k^{n-s}) \tag{13.2.3}$$

其中 P_i^n 是第 n 个化学单元中第 i 个内部动量坐标，G_P 是动态能量矩阵.

位移坐标的平面波解为

$$R_i^{n+s} = A_i \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t + s\phi)} \tag{13.2.4}$$

其中 A_i 是与 n 无关的振幅，ϕ 是相邻两个内坐标之间的相移. 解下列行列式

$$|G_R(\phi) F_R(\phi) - \omega^2(\phi) E| = 0 \tag{13.2.5}$$

得到方程组

$$F_R(\phi) = (F_R)^0 + \sum_s [(F_R)^s \mathrm{e}^{\mathrm{i}s\phi} + (\tilde{F}_R)^s \mathrm{e}^{-\mathrm{i}s\phi}] \tag{13.2.6}$$

$$G_R(\phi) = (G_R)^0 + \sum_s [(G_R)^s \mathrm{e}^{\mathrm{i}s\phi} + (\tilde{G}_R)^s \mathrm{e}^{-\mathrm{i}s\phi}] \tag{13.2.7}$$

其中 $(\tilde{G}_R)$ 和 $(\tilde{F}_R)$ 分别是 (G_R) 和 (F_R) 的逆矩阵. 式(13.2.6)右边第一项是孤立化学结构单元的力常数矩阵，第二项是由近邻结构单元产生的微扰. 这些微扰受到相因子的调制，和邻近化学结构元之间的距离 s 有关.

解式(13.2.5)，对于每个ϕ，具有 $3p$ 个特征根. 其中ϕ=0 时有两支声学支为 0. 由分子的几何学$\phi \neq 0$ 时，一至二个声学支趋于 0，其余为 $3p-2$ 个光学支. 一般情形，一维聚合物的正则模为 $3p-4$ 个，零频时只有绕轴的转动是允许的. 实验上对聚四氟乙烯，全氘聚乙烯的低能色散关系[3~4]，聚乙烯的横向光学声子进行了测量[5]. 激光拉曼光谱通过研究线性链烷烃的最低频率的声学声子，获得聚乙烯的色散曲线，记录了纵向声学支以及扭动振动支[6~7]. 共振拉曼散射研究发现多烯颜料的视觉机制归于π电子沿许多键的去局域化影响了力常数，改变了 C═C 伸缩振

动频率的结果[8].

13.2.2　三维聚合物

聚合物由于分子间的力具有高度的方向性，有可能结晶成三维网格．这时出现成对的原子-原子相互作用[9]．处理三维聚合物和处理一维情形相类似，链的周期性允许我们引进波矢有关的相因子，从而简化了方程．但是必须将波矢 $\boldsymbol{k}$ 的依赖关系考虑进去．三维情形下的广义力常数为

$$F_R(\boldsymbol{k}) = (F_R(\boldsymbol{k}))^0 + \sum_s [(\tilde{F}_R(\boldsymbol{k}))^s \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{t}(s)} + (F_R(\boldsymbol{k}))^s \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{t}(s)}] \tag{13.2.8}$$

在笛卡儿坐标中，波矢有关的力常数的 x 分量为

$$F_x(\boldsymbol{k}) = \tilde{B}(\boldsymbol{k}) F_R(\boldsymbol{k}) B(\boldsymbol{k}) \tag{13.2.9}$$

其中 $B(\boldsymbol{k})$是从笛卡儿坐标转换到内部声子坐标的转换矩阵，具有如下关系：

$$B(\boldsymbol{k}) = \sum_{j,-m}^{m} B_j \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{t}(j)} \tag{13.2.10}$$

将 $F_x(\boldsymbol{k})$进行质量为权重的归一化变换

$$D(\boldsymbol{k}) = M^{-\frac{1}{2}} F_x(\boldsymbol{k}) M^{\frac{1}{2}} \tag{13.2.11}$$

得到如下波矢有关的三维色散本征方程:

$$[D(\boldsymbol{k}) - \omega^2(\boldsymbol{k})\boldsymbol{E}] L_x(\boldsymbol{k}) = 0 \tag{13.2.12}$$

解方程(13.2.12)获得沿三个坐标方向的波矢 k_x, k_y, k_z 的色散特性．由于三维聚合物晶体包含大量的分子，原胞中链数目的增加和分子间的作用力会引起商群和关联场分裂，出现晶格外模[10]．螺旋型聚合物链的柔顺性使得模之间的耦合增强，因而难以区分低频区的内模和外模．原来对于刚性有机分子能够区分的内模和外模，在聚合物情形则难以区分．这是由于内模的频率有时和外模相同有时低于外模，聚合物分子内的振动模分裂较小，不易分辨．假若链较松散，链链之间的距离较大，商群的分裂则较小[11]．即使对于简单的聚合物材料，也难以获得较完全的分子动力学信息．即使沿某些选定的对称线方向进行色散计算，也因为聚合物晶体的对称性低而相当麻烦．对六方聚四氟乙烯，正交结构聚乙烯，正交聚甲醛以及对称性高的共价高聚物计算了色散曲线[3, 12~14].

13.2.3　无序聚合物

实际合成的聚合物常常具有某种无序区域. 无序的类型和密度对聚合物材料的化学和物理性质有着重要的影响. 在振动谱中无序往往出现附加带, 即所谓的非晶带. 由于缺乏平移对称性, 必须处理一个很大原子数的振动问题, 原来适合于研究理想的一维和三维聚合物的理论方法不能适用于无序体系. 理论上采用格林函数方法通过解代数方程研究无序聚合物. 例如研究包含非相互作用构象缺陷的无序聚乙烯[15]. 对于无序无机物, 它们的网格是由相同类型的键组成的, 然而组成有机聚合物的网格则是由蚯蚓状的链共价型键聚合而成的. 它们与近邻链通过弱的范得瓦耳斯力相互作用. 考虑频率ω至ω+dω范围, 当 dω趋于零时的振动态密度为 $g(\omega)$, 利用“逆巡回”计算方法, 能够在相当的精度下计算振动频移[16].

为研究无序聚合物体系的动力学行为和光谱性质, 在实际的聚合物链上取一个包含p个原子的有限长分子链. 由于缺乏平移对称性, 每个振动模是活性的, 整个态密度 $g(\omega)$被激活. 如果聚合物包含不同长度的链分布, $\boldsymbol{k}\neq0$ 的运动形成的包络在 $\boldsymbol{k}=0$ 的谱带上产生不对称的翼, 其宽度和色散曲线的幅度有关.

当无序聚合物中引入一个分子型缺陷, 频谱上出现间隙模和共振模. 前者在理想晶格中不能透过, 后者是一个合作耦合的结果, 可以透过理想晶格(详细的讨论见第 10 章). 图 13-2-1 给出了聚氯乙烯含有头接头缺陷的态密度谱[17]. 很显然头接头缺陷产生的化学结构上的差错对于 CH_2 摆动模, C—Cl 拉伸模, 以及 C—Cl 弯曲模产生了间隙模. 在一个高度无序的高分子系统的极端情形, 基体的格子受到破坏, 由于无序耦合, 计算得到并在实验上观察到一个很复杂的频谱, 记录了比较弱的 $\boldsymbol{k}=0$ 正则模. 这说明在无序体系中存在一维或者三维的有序集团. 这些有序结构在无序系统中保留下来了[18,19].

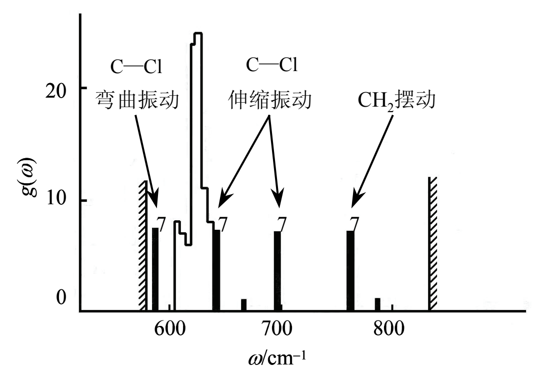


图 13-2-1　聚氯乙烯含有头接头缺陷的态密度谱[17].

13.3　聚合物的静态和动态光散射

静态光散射和动态光散射是两类不同的实验技术．它们均成功地用于测量溶液-溶质系统的光散射谱图形．静态光散射能够测量散射光强和散射角关系，得知溶质的平均分子量、回旋半径和溶质浓度等．动态光散射则测量研究散射光强度与时间的关联．通过溶液散射光的强度的时域关联，获得表征溶液中溶质粒子大小、形状、相互作用行为，以及临界弛豫特性等．光子关联谱仪是测量分析动态光散射的最得力的仪器[20,21]．静态和动态光散射能够获得互相补充的信息，它们常以串接的方式用于表征聚合物溶液[22~24]，表征多色散性，有效粒子直径，以及未知聚合物的平均分子量.

13.3.1　静态和动态光散射的基本原理

静态光散射在单一时刻测量溶液的光散射强度．散射光强和溶质浓度之间具有一个由齐姆(Zimm)导出的关系式[25]:

$$K\left(\frac{c}{I}\right)=\frac{1}{MP(\theta)}+2A_2c \tag{13.3.1}$$

其中 c 是溶质浓度, M 是溶质的分子量, $P(\theta)$是和粒子的形状、散射角有关的粒子散射函数. I 是散射光的强度．常数 K 则定义为[22]

$$K=4\pi^2n^2\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}c}\right)N_{\mathrm{A}}^{-1}\lambda_{\mathrm{i}}^{-4} \tag{13.3.2}$$

式中 n 是折射率, $\mathrm{d}n/\mathrm{d}c$ 是折射率增量, λ_{i} 是入射光波长．对齐姆方程(13.3.1)作的图称为齐姆图，给出散射强度的浓度和 $\sin^2(\theta/2)$的关系．在作图之前，需将每秒的计数按如下表式转换成约化的瑞利率

$$R_\theta=R_c(90°)\sin\theta\left(\frac{I_\theta}{I_c}\right) \tag{13.3.3}$$

以甲苯为例, $R_c(90°)$是甲苯的绝对散射强度, I_θ 是通过布鲁克海文软件校正的实验测量强度，I_c 是 90°下甲苯校正的实验强度．齐姆图是 c/R_θ的线性和二次函数与散射矢量 q^2 的拟合结果．将 c/R_θ外推到零散射角得到 c/R_0 值．采用位力展开，可以得到平均分子量 M_{w}

$$\frac{K_c}{R_{\theta=0}}=\frac{1}{M_{\mathrm{w}}}(1+2A_2M_{\mathrm{w}}c+3A_3M_{\mathrm{w}}c^2+\cdots) \tag{13.3.4}$$

上式中所有高于二次的位力系数均略去, 则获得线性依赖关系[23].

动态光散射理论指出[20, 21], 实验上测定的强度关联函数 $C(\tau)$能够通过如下的西格特(Siegert)关系转换成电场自关联函数 $g_1(\tau)$

$$C(\tau)=B(1+f^2\,|\,g_1(\tau)\,|^2) \tag{13.3.5}$$

B 和 f 是与实验条件有关的常数[26]. 下面是累积展开式

$$|\,g_1(\tau)\,|=\exp(-\Gamma\tau)\cdot[1+\frac{\mu_2}{2!}\tau^2-\frac{\mu_3}{3!}\tau^3+\cdots] \tag{13.3.6}$$

式中弛豫速率$\Gamma=Dq^2$, 由 $g_1(\tau)$能够获得重要的信息. 粒子的尺寸由如下扩散常数 D 给出

$$D=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\xi}=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{6\pi\eta r} \tag{13.3.7}$$

k_{B} 是熟知的玻耳兹曼常量, η是溶液的黏性系数.

多色散系数 u 则由如下的约化二级累积展开式求得[22]

$$\frac{\mu^2}{\Gamma^2}=u(1+u) \tag{13.3.8}$$

13.3.2　生物聚合物的动态光散射

通过凝胶, 聚集, 相分离和相有序, 聚合物能够形成许多超分子结构. 化学上交叉键合分支聚合物链和物理上聚合物链聚集成三维结构能够制备凝胶[27]. 氢的键合, 库仑相互作用和偶极力是键合成网络结构形成凝胶的关键, 增加温度则会破坏这些键合结构. 实际上这属于热力学可逆凝胶体系. 溶胶-凝胶系统的动态和弛豫过程是一个有意义的课题. 在半稀薄聚合物溶液和聚合物有关的溶液, 由于聚合物的重叠对聚合物分子运动产生的拓扑学限制强烈地影响聚合物的动力学过程. 动态光散射是研究溶液中聚合物扩散动力学的有力工具. 生物聚合物果胶水溶液的凝胶过程的研究具有实际意义, 当系统经受溶胶-凝胶转变时测量散射电场的时间关联函数的衰减率, 能够运用耦合模型分析讨论取得的结果[28,29].

果胶属于多糖类, 是食品工业中重要的凝胶剂[30]. 苹果渣, 有机皮壳是商业上果胶的两种主要来源. 天然果胶中 70%的羟基基团是甲基酯化过的. 高甲氧基

(HM)果胶在高浓度的蔗糖酸性介质中形成，低酯浓度的果胶通过控制天然果胶的脱酯化作用形成凝胶，附加钙或者有关的二价离子产生多糖凝胶[31]. 这些低的甲氧基(LM)果胶的凝胶是从属于两个不同链的两个羟基间的 Ca^{2+} 桥接的离子键合形成的[32]. LM 果胶的凝胶过程受到一些内在和外部参量的影响，例如受到甲基化的程度，样品的平均分子量，离子强度，pH 值以及温度等影响. 离子长度的增加，中性的pH值，凝结温度的降低，甲基化程度的减小，能够减少达到溶胶-凝胶转变的 $CaCl_2$ 量[33].

动态光散射对高甲氧基柑橘类果胶的分子量分布和构象进行了研究[34]. 苹果和柑橘类果胶在大范围的甲基化情形下的溶液构象由小角中子散射，黏度仪，分子模拟进行测量和研究[35]. 研究表明果胶具有相当坚硬的分子，与甲基化程度有关的聚合骨架具有稳固的长度和柔顺性. 在理想的溶剂，如室温 0.1 M NaCl 水溶液中，果胶分子显示了线性柔顺聚合物[36]. 接近凝胶点的流变测量观察到增加 $CaCl_2$ 浓度产生的溶胶-凝胶转变[37,38]. 黏稠和弹性模量的动力学指数与标度弹性渗流模型预言的相吻合[39]. 因此从溶胶到凝胶，果胶溶液能够显示半稀薄聚合物溶液的分子弛豫模. 动态光散射能通过稀薄溶液单色散聚合物和半稀薄柔顺聚合物溶液显示浓度起伏的指数弛豫行为. 一些缔合聚合物溶液，高聚簇溶液，热可逆凝胶溶液记录到宽的弛豫时间分布，初始呈指数衰减，接着呈具有宽度参量β的伸展(stretched)指数衰减. 当系统达到凝胶状态，伸展指数的特征时间发散至无穷大.

动态光散射采用光子关联谱仪在 90°散射下测量果胶溶液. 测量的散射光的归一化强度关联函数 $g^{(2)}(q,t)=\langle I(q,t)I(q,0)\rangle/\langle I\rangle^2$，计算的散射电场的归一化的时间关联函数 $g^{(1)}(q,t)=\langle E^*(q,t)E(q,0)\rangle/\langle E\rangle^2$. 函数 $g^{(2)}(q,t)$ 与动态结构因子 $S(q,t)$ 具有如下关系:

$$g^{(2)}(q,t)=1+f\,|S(q,t)|^2 \tag{13.3.9}$$

其中相干因子 f 度量散射光的相干度[20, 21]. 经多次取样得到散射强度的自关联函数 $\langle I(0)I(t)\rangle$. 背景扣除后从强度自关联函数计算的归一化动态结构因子为

$$S(q,t)=\sqrt{\frac{g^{(2)}(t)-1}{f}} \tag{13.3.10}$$

其中 f 是由 $g^{(2)}(q,t)$和 t 关系曲线的截距, q 是散射波矢，具有关系

$$q=\frac{4\pi n\sin(\theta/2)}{\lambda} \tag{13.3.11}$$

n 是溶液的折射率指数, θ是散射角. 数据拟合下式[40]

$$S(q,t) = A_{\mathrm{f}}\exp(-t/\tau_{\mathrm{f}}) + A_{\mathrm{s}}\exp(-t/\tau_{\mathrm{sc}})^{\beta} \tag{13.3.12}$$

这里A_{f}和A_{s}分别是快弛豫模和慢弛豫模的振幅, $A_{\mathrm{f}}+A_{\mathrm{s}}=1$, τ_{f}和τ_{s}则分别是具有如下关系的快衰减和慢衰减的特征时间

$$\tau_{\mathrm{s}} = \frac{\tau_{\mathrm{sc}}}{\beta}\Gamma(1/\beta) \tag{13.3.13}$$

伸展指数β能够度量弛豫时间分布的宽度, $\Gamma(1/\beta)$是伽玛函数. 黏度仪在浓度范围0.1~20g/L测量果胶溶液的黏度系数, 以确定从稀薄果胶溶液到半稀薄溶液的交叉浓度 C^*.

属于半经典理论的耦合模型能够有效地描述复杂系统各种弛豫过程[28,29]. 无序分形系统的反常扩散的耦合模型研究获得了时间有关的速率特性[41]. 运用这一模型研究限制系统或者相互作用系统的动力学时, 存在一个温度无关的交叉特征时间 t_{c}, 当 $t<t_{\mathrm{c}}$, 弛豫过程不受耦合效应的影响, 和单指数关联函数无关; 当 $t>t_{\mathrm{c}}$, 动力学限制起作用, 引起关联函数的部分衰减, 对于 $t<t_{\mathrm{c}}$ 和 $t>t_{\mathrm{c}}$ 则分别有

$$\phi(t) = \exp(-t/\tau_0) \tag{13.3.14}$$

$$\phi(t) = \exp[-(\frac{t}{\tau})^{1-n}] \tag{13.3.15}$$

τ_0 是没有耦合下的初始弛豫时间, τ是有效耦合时间, n 是耦合参量, 范围在 0~1 之间($0 \leqslant n \leqslant 1$), 和分子间的相互作用有关. 当 $t=t_{\mathrm{c}}$, $\phi(t)$的连续性有

$$\tau = (t_{\mathrm{c}}^{-n}\tau_0)^{1/(1-n)} \tag{13.3.16}$$

当$\tau_0/t_{\mathrm{c}} \gg 1$, 线性指数 $\exp(-t/\tau_0)$在 $t=t_{\mathrm{c}}$ 以τ_0/t_{c}小的值指数式衰减. 关联函数和伸展指数β有关, 浓度起伏关联函数具有如下的关系:

$$\phi(t) = \frac{\langle \delta c_q(t)\delta c_{-q}(0)\rangle}{\langle |\delta c|^2\rangle} \tag{13.3.17}$$

式中$\delta c_q(t)$是波矢 q 的浓度起伏. 自由扩散的关联时间

$$\tau_0(q) = (D_0 q^2)^{-1} \tag{13.3.18}$$

D_0 是聚合物质心的平移扩散系数. 实验上观察到宽度分布参量, 即伸展指数β和耦合参量 n 之间的关系为$\beta = 1-n$. 因而

$$\tau \propto q^{-2/\beta} \tag{13.3.19}$$

图 13-3-1 给出了动态光散射研究 10g/L 的果胶溶液快弛豫模和慢弛豫模的振幅(a)、特征时间(b)以及伸展指数(c)随加入的 $CaCl_2$ 浓度的变化关系的结果; (d), (e), (f)是添加了 0.1 M NaCl 情形上述这些参量的 $CaCl_2$ 浓度依赖关系. 由图说明, $CaCl_2$ 加入果胶溶液引起了溶胶-凝胶转变. 快弛豫模的振幅和特征时间不论有否加入 NaCl 均随 $CaCl_2$ 浓度的增加而下降, 慢弛豫模的振幅几乎不随 $CaCl_2$ 的浓度以及是否加入 NaCl 的影响, 但是慢弛豫模的特征时间随 $CaCl_2$ 浓度增加而发散, 而且再添加 NaCl 后, 比较(b)和(e)可知, 诱发溶胶-凝胶转变需要加入的 $CaCl_2$ 的量比没有 NaCl 时少得多. 当溶液进入凝聚阈值, 关联函数的弛豫行为可由伸展指数 β 进行描述. 从图(c)和(f), 在没有 $CaCl_2$ 情形, 伸展指数即弛豫时间分布宽度参量 β=0.9. 随凝胶过程的进展, 伸展指数 β 迅速减小. 实验结果和上述耦合模型的计算结果相当吻合.

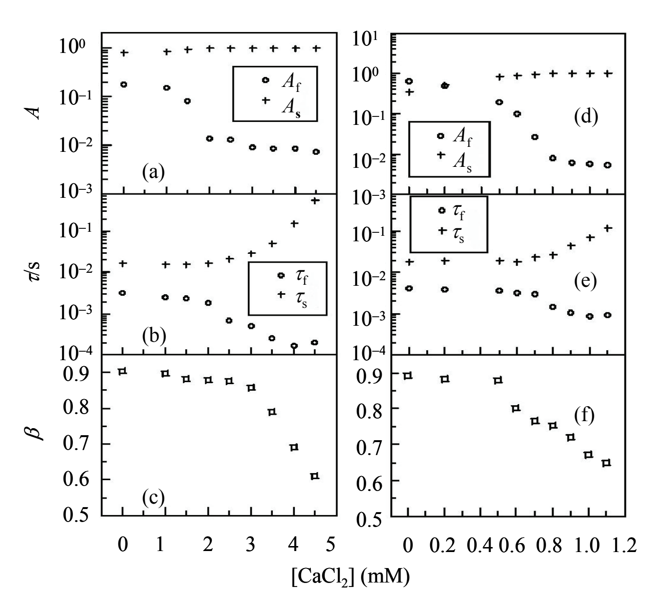


图 13-3-1　(a), (b), (c)分别表示 10g/L 的果胶溶液的 $S(q, t)$ 快弛豫模和慢弛豫模的振幅和特征时间以及伸展指数 β 随 $CaCl_2$ 浓度的变化关系; (d), (e), (f)分别表示 10g/L 的果胶溶液加入 0.1M NaCl 后, $S(q, t)$ 快弛豫模和慢弛豫模的振幅, 特征时间以及伸展指数随 $CaCl_2$ 浓度的依赖关系[42].

13.4　聚合物薄膜纳米结构的布里渊散射和拉曼散射

13.4.1　聚合物纳米薄膜的布里渊散射

聚苯乙烯(M_W=179 kg/mol, M_n=171 kg/mol) 按质量比溶解于甲苯，由 0.45 μm 特氟隆过滤的溶液旋转涂覆在硅片上，然后在 5 Pa 的气压中 135℃温度退火 1 小

时，去掉残留的甲苯. 采用深紫外光刻技术制备所需的图形. 图 13-4-1 给出了几种不同尺寸的聚苯乙烯薄膜光栅的扫描电子显微镜微结构图.

在测量弹性模量时布里渊散射技术比常规的力学方法测量具有非接触、非破坏的优点. 通过测量热声学声子的散射，监视动量守恒和能量守恒获得声速，从而得到弹性模量. 聚苯乙烯薄膜布里渊散射的测量是在背散射几何配置下进行的，布里渊仪是采用的桑德可克串接型法布里-珀罗干涉仪[44]. 激发线是氩离子激光器的 514.5 nm 蓝光，自由谱范围为 25 GHz. 样品的测量的散射角为 8°, 45°, 60° 和 67°，相应的波矢为 $3.4\mu m^{-1}$, $17.3\mu m^{-1}$, $21.2\mu m^{-1}$ 和 $22.6\ \mu m^{-1}$. 图 13-4-2 是聚苯乙烯材料块体和不同厚度的聚苯乙烯膜的布里渊光谱. 这是散射角等于 8°时(波矢=$3.4\ \mu m^{-1}$)测得的结果. 插入图则给出了根据两个相邻纵向导向膜的能量分裂 $\Delta\nu$ 和膜厚 d 的关系给出纵向声速 $v_{LA}=2\Delta\nu d$. 体块样品显示了单一的纵向声学声子(LA)模，频率具有关系

$$\nu(=\omega/2\pi)\approx 2\frac{nv_{LA}}{\lambda} \tag{13.4.1}$$

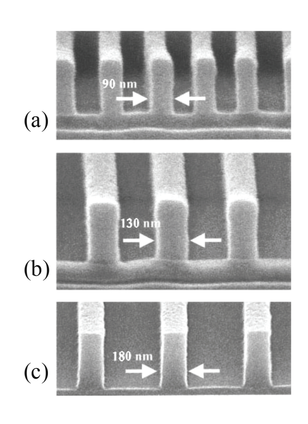


图 13-4-1 不同尺寸的聚苯乙烯薄膜光栅的扫描电子显微镜微结构图[43].

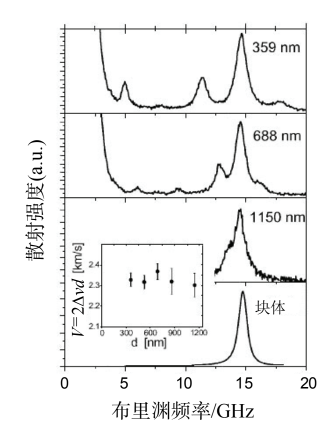


图 13-4-2 聚苯乙烯块体和不同厚度膜的布里渊光谱，插入图给出纵向声速 v_{LA}[43].

其中 n 是折射率, LA 模的频率和波矢 Q 有关. 声子谱呈连续分布，然而只有 Q 等于散射波矢的振动模才被观察到. 聚苯乙烯不同厚度薄膜的布里渊光谱中出现了多个振动模. 出现多模归于两方面的原因：一是波矢垂直于膜表面的声子谱成为分立的(或者呈量子的)，这是由于如下的厚度 d 的限制关系[44]:

$$m\lambda_m = m\frac{v_{LA}}{\nu_m} = 2d \tag{13.4.2}$$

其中 m 是正整数，λ_m 和 v_m 分别是声子的波长和频率．第二是散射体积的减小使 Q 选择定则以 $\sin^2 x/x^2$ 因子加宽，其中 $x=\pi d/\lambda$ [44]．这些纵向导向模(LGM)局限于薄膜中[45,46]．如果膜的表面垂直于入射光，两个近邻LGM之间的能量分裂Δv可以估计声速

$$\Delta v = v_m - v_{m-1} \approx \frac{v_{\mathrm{LA}}}{2d} \tag{13.4.3}$$

另外由于涟波效应在薄膜的布里渊谱中出现表面波或者所谓的瑞利模．这些瑞利表面模的频率和背散射角具有如下关系[47]:

$$v \approx \frac{v_{\mathrm{R}} Q}{2\pi} = 2\frac{v_{\mathrm{R}}}{\lambda}\sin\theta \tag{13.4.4}$$

这里 v_{R} 是瑞利表面波的相速，是一个切变模，反映了切变模量．在薄膜情形，当 $Qd \leqslant 1$，能够探测到长波长(与膜的厚度可比拟)的表面模，相速 v_{R} 由膜下面的衬底(硅)的弹性常量决定；当 $Qd>3$，能够探测到较短波长的表面波．相速 v_{R} 反映了膜的切变模量[48]．

纵向导向模(LGM)的能量分裂Δv(图 13-4-2 中的插图)说明纵向声速不随聚乙烯膜厚度的不同而变化．这和无支撑的聚乙烯膜即使 d=29 nm 的结果是一样的[49]．在这样的几何组态下，由于散射角度太小，瑞利模的频率太低，不能进行分析．

13.4.2　聚合物膜的时间分辨拉曼光谱

为了研究聚合物分子的激发和弛豫过程，超快非线性拉曼散射是相当重要的测量研究技术．相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)对高聚物化学变化进行了研究 [50~54]．硝基甲烷在 14 Gpa 压力下的时间分辨拉曼光谱发现 CN, CH_3 和 NO_2 的伸缩模硬化[54]．聚甲基丙烯酸酯(methacrylate)薄膜经 CARS 激光裁制期间的热分解出现单聚体——甲基丙烯酸酯(methacrylate)[50]．在激光诱发的激波压缩下测量了时间分辨 CARS 谱[51]．图 13-4-3 给出了聚四氟乙烯(PTFE)薄膜在激光辐射产生的激波压缩下测量的纳秒时间分辨拉曼光谱．图中曲线(a)是没有加激波驱动的泵浦束前的拉曼谱，729 cm^{-1} 和 1379 cm^{-1} 是 CF_2 和 C—C 的对称伸缩振动模[55~57]．1215 cm^{-1} 和 1295 cm^{-1} 是谐波和复合振动模．在 550 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 处的宽峰是由于玻璃衬底引起的．曲线(b)~(e) 是薄膜分别在激波压力下不同的延迟时间(5.3 ns, 10.7 ns, 13.6 ns, 16.6 ns)的拉曼光谱．在 1895 cm^{-1} 出现新峰，而且其强度随延迟时间的加长而增加，没有发生频移，线宽也不改变．1895 cm^{-1} 峰相对于 729 cm^{-1} 峰的强度随延迟时间非线性的增加．当激波压力去掉后如曲线(f)所示，

1895 cm^{-1} 峰消失，拉曼谱线回到了和曲线(a)一样的原始谱．这说明 1895 cm^{-1} 模是由激波压缩引起的暂态模，很可能是通过高压，高温解聚出现 C_2F_4 单聚体的结果[59]．当聚四氟乙烯加温至500℃，引起热降解形成了 C_2F_4 单聚体．自由 C_2F_4 单聚体 C══C 对称伸缩振动模是拉曼活性的(频率 1872 cm^{-1})．23 cm^{-1} 的频率差异很可能来自形成的 C_2F_4 单聚体和周围的聚合物的相互作用．另外一种可能性是来自高分子聚合物受激光辐照后在空气中氧化产生的 COF 基团，它的振动频率为 1884 cm^{-1} 接近于 1895 cm^{-1}．必须指出这样的氧化只能出现在样品的表面，因而出现 COF 基团的量受到限制．

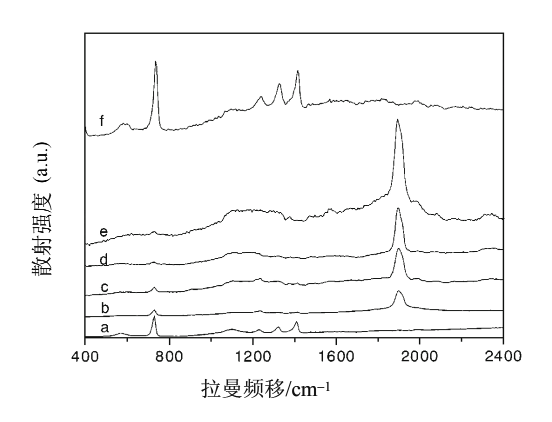


图 13-4-3　聚四氟乙烯薄膜纳秒时间分辨拉曼光谱[58].

13.4.3　聚合物-碳纳米管拉曼光谱

聚合物-碳纳米管的复合物，如聚乙烯咔唑-单壁碳纳米管(PVK-SWNT)的吸收曲线显示了如图 13-4-4(a)的无结构特性，说明 SWNT 成功地进行了官能化．sp^3 杂化的碳原子的引入破坏了由裸 sp^2 杂化的碳纳米管形成的延续的π网络结构．图 13-4-4(b)给出了 PVK-SWNT 的拉曼光谱，也给出了单壁碳纳米管的拉曼谱线以供比较．出现于 1595 cm^{-1} 是 E_{2g} 正切模，1280 cm^{-1} 是缺陷诱发的 D 模，另外一个清晰的径向呼吸模是 SWNT 的特征模．PVK-SWNT 的特征拉曼谱上也出现强的 1595 cm^{-1} 峰以及来自 PVK 的其他一些峰．和 SWNT 的谱线相比，PVK-SWNT 拉曼谱上 1280 cm^{-1}D 峰的强度得到增加，这归于共价束缚部分引到了碳纳米管的骨架上，那里一些 sp^2 碳原子通过杂化转变成 sp^3 碳[61]．值得指出，PVK-SWNT 复合物结构记录到低频径向呼吸模这一事实说明，聚乙烯咔唑聚合物与碳纳米管的复合并没有影响到碳纳米管的结构．

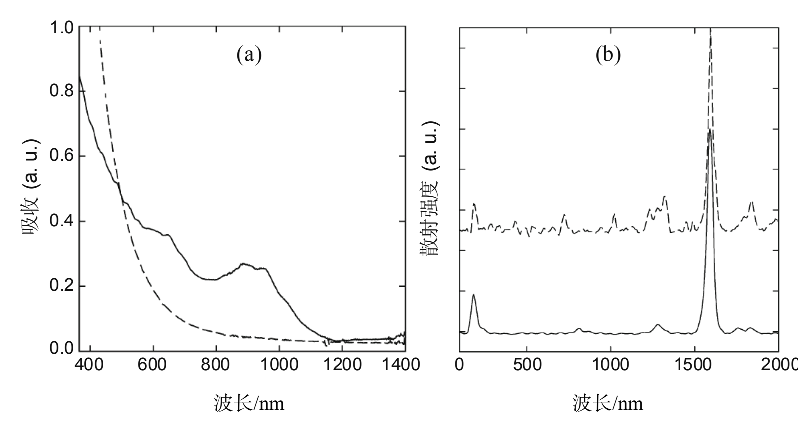


图 13-4-4　(a)虚线: 聚乙烯咔唑–单壁碳纳米管(PVK-SWNT)在氯仿中的吸收谱, 实线: 单壁碳纳米管(SWNT)在氯仿中的吸收谱, (b)虚线: PVK-SWNT 的拉曼谱, 实线: 单壁碳纳米管(SWNT)的拉曼谱[60].

13.5　玻璃相变和声子弛豫

非晶聚合物在低温下呈现刚性玻璃体, 在高温下呈现柔性的固体, 具有特征的固体相变, 称作玻璃相变(T_g). 该相变点不明锐, 相变的温区扩展十至几十度.

许多非晶聚合物在 T_g 以下具有第二个或者多个玻璃相变温度, 这归于聚合物分子局域运动, 例如侧基转动的结果. 普遍将 T_g 对应的相变称为α相变, T_g 以下的相变以相变温度的下降次序称为β, γ, δ相变等. 这一系列的相变归于在玻璃态分子的堆积被冻结, 分子之间不能发生相互扩散的缘故. 一些聚合物的玻璃相变温度表列于表 13-5-1.

表 13-5-1　聚合物的玻璃相变温度

聚合物	玻璃相变 T_g /K	参考文献
聚甲基丙烯酸酯(PMA)	283	[62, 63]
聚乙基丙烯酸酯(PEA)	250	[62, 63]
聚丁基丙烯酸酯(PBA)	203	[64]
聚丁二烯(PB)	178	[62, 63, 65]
缩水甘油基醚双酚 A(DGEBA)	258	[66]

13.5.1　聚合物薄膜玻璃相变的拉曼光谱

聚合物具有多种相, 例如玻璃相, 液晶相, 结晶相, 各向同性相. 这些相能够

形成具有聚合物链尺度的结构. 聚合物薄膜的玻璃相变(GT)是近年来的具有吸引力的课题. 不仅在于它的基础研究意义, 而且在于其聚合物器件的实用意义. GT以下聚合物呈现硬的无序固体, 具有微观玻璃态结构, GT 以上聚合物成了橡皮状相当软的物体, 其物理性质随时间发生变化. 如果在 GT 以上存在结晶相, 则开始结晶过程.

聚苯乙烯(PS)薄膜的有效玻璃相变和膜的厚度、界面互作用、衬底以及膜的边界有关. 在 Si 衬底上生长 300 Å 厚 PS 膜与体块的相比, 玻璃相变温度 T_g 降低约 20℃[67~69], 相同厚度的自由支撑的 PS 膜的 T_g 则降低 70℃左右. 对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜的 T_g 受衬底影响的研究发现在聚合物膜的边界存在具有高迁移率的有限厚度的表面层, 导致了低的 T_g. 加热时当温度趋近体块材料 T_g, 则高迁移率层增加. 理论计算该层迁移率对 T_g 降低的影响表明, 从熵考虑聚合物链末端处在界面的高浓度区, 它减少了靠近界面的整个质量密度[70]. 模拟研究发现链节可动性的增加是质量密度减小的结果, 导致了膜的 T_g 降低[71, 72]. 为此提出了两个机制[73]进行讨论: 标准链的爬行运动和集体运动. 体块情形由于末端基团受阻, 链的爬行运动为主, 当膜厚达到聚合物结构单元的尺度, 链则以集体运动为主. 实际上聚合物膜的 T_g 减小是这两种运动的竞争结果.

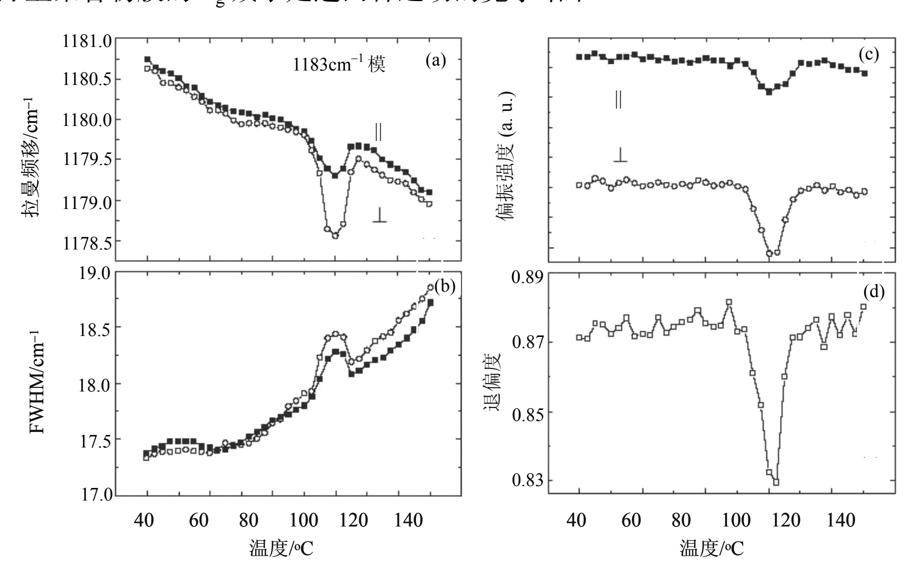


图 13-5-1　180 nm 厚的聚苯乙烯(PS)薄膜 1183 cm^{-1} 模的(a)拉曼频移, (b)半高宽(FWHM), (c)偏振强度和(d)退偏振率的温度依赖关系[74].

共焦拉曼光谱研究了聚苯乙烯(PS)薄膜在不同厚度下的玻璃相变. 图 13-5-1 示出 180 nm 厚的 PS 薄膜 1183 cm^{-1} 模的拉曼频移(a), 线宽(b), 偏振强度(c)和退偏振率(d)的温度依赖关系. 显然在玻璃相变(105℃)附近, 这些参量出现了反常.

图中“//”表示平行偏振，“⊥”表示垂直偏振. 当温度朝玻璃相变温度增加时，由于非谐相互作用，拉曼强度的变化，频率软化，线宽宽化说明出现了与玻璃相变相关的结构变化. 受相变和热膨胀不连续性的影响，振动自能发生变化. 对于比较复杂的共轭聚合物，平行偏振强度 $I_{//}$和垂直偏振强度 $I_{\perp}$显现出来自膜表面和膜内部的不同相变行为.

13.5.2　玻璃相变和声子弛豫的布里渊光谱

布里渊散射已用于测量研究自由支撑 PS 膜的玻璃相变温度 T_g[69]. 聚甲基丙烯酸(PMA)，聚甲基异丁烯酸(PMMA)，聚乙基异丁烯酸(PEMA)的玻璃相变温度分别为 6℃，102℃，61.4℃. 均匀聚甲基异丁烯酸的玻璃相变温度和熔化温度高于非均匀的 PMMA 聚合物[75]. 布里渊散射测量不同温度下三个不同散射角(θ =59°，90°，117.56°)的频移和线宽. 在玻璃相变附近，体弹性模量降低 2~3 个数量级，当膜厚为 100 nm 或低于 100 nm，玻璃相变温度明显降低[68, 76, 77].

聚丁二烯的布里渊谱示于图 13-5-2. 各向同性的布里渊谱强度 $I_{\rho\rho}$是采用相减法从偏振谱强度 $I_{//}$扣除退偏振谱强度 $I_{\perp}$得到的，密度起伏谱能够写为[66]

$$I_{\rho\rho}(\omega)=\frac{I_{\mathrm{i}}}{\omega}\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\omega^2\rho/q^2-M(\omega)}\right) \tag{13.5.1}$$

其中ρ是平均质量密度，$q = 2nk_{\mathrm{i}}$(n 是介质的折射率，k_{i} 是入射波矢. $M(\omega)$=$M(\omega)$–i$M'(\omega)$是纵向声学模. 有关聚合物系统的动态信息包含在纵向模的频率特性里. 如果声学声子和分子运动之间的能量交换存在单一通道，则模量的单色散关系可以由如下的科尔-戴维森(Cole-Davidson)弛豫函数予以描述

$$M(\omega)-M_{\infty}=\frac{M_0-M_{\infty}}{(1+\mathrm{i}\omega\tau)_{\beta}}+\mathrm{i}\omega\eta_{\mathrm{L}} \tag{13.5.2}$$

M_0 和 M_{∞}分别是低频和高频模量，τ是弛豫时间，β是前述的伸展参量，η_{L} 是没有弛豫的纵向黏性系数. 对于图 13-5-2(a)和(b)，布里渊谱是通过方程(13.5.1)和(13.5.2)拟合单弛豫过程的结果，这是和玻璃相变有关的结构弛豫过程. 图 13-5-2(b)显示几种聚合物非遍历性参量具有平坦的温度行为，说明在过冷相不存在临界温度. 图中的聚合物为：聚甲基丙烯酸酯(PMA)，聚乙基丙烯酸酯(PEA)，聚丁基丙烯酸酯(PBA)，聚丁二烯(PB)，缩水甘油基醚双酚 A(DGEBA).

当考虑密度起伏和分子内的快速弛豫的耦合时，引进了一个双模弛豫函数讨论这两个过程

$$M(\omega)-M_{\infty}=\frac{M_{\infty\alpha}-M_{\infty}}{(1+\mathrm{i}\omega\tau_{\mathrm{f}})^{\beta_{\mathrm{f}}}}+\frac{M_{0}-M_{\infty\alpha}}{(1+\mathrm{i}\omega\tau_{\alpha})^{\beta_{\alpha}}}+\mathrm{i}\omega\eta_{\mathrm{L}} \tag{13.5.3}$$

式中α是有关的结构弛豫，f 是有关的分子内快速弛豫．运用这一模型得到的聚合物非遍历性参量示于图 15-3-2(c)．参量随温度的增加而下降，与模耦合理论预言的平方根奇异性行为类似．得到的临界温度等于 224±5 K，接近于由中子散射在高的波矢 q 下得到的 216 K 值．

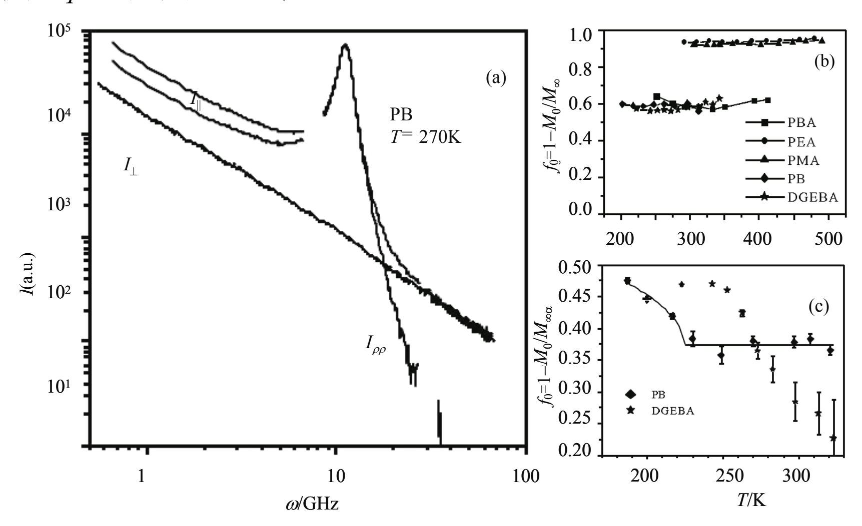


图 13-5-2　(a)聚丁二烯的偏振($I_{//}$)，退偏振($I_{\perp}$)和各向同性($I_{\rho\rho}$)布里渊谱, (b)布里渊谱拟合单弛豫函数得到的各个聚合物的非遍历性参量的温度依赖关系, (c)布里渊谱拟合双模弛豫函数得到的聚丁二烯(PB)和缩水甘油醚双酚 A 的非遍历性参量[65, 66].

13.6　光散射在聚合物其他研究方面的应用

13.6.1　分子形态和链结构

通过极化拉曼光谱可以测量无序聚合物和有序聚合物的振动谱，无序聚合物的振动模是否拉曼活性和红外活性．有序聚合物的拉曼和红外具有明显的差异，可以通过偏振拉曼测量和红外二色测量确定链的形态．图 13-6-1 是聚乙烯(PEO)的拉曼光谱．(a)是固体结晶拉曼谱，可以看到许多明锐的特征螺旋分裂的谱带．当固体熔化时观察不到带的分裂现象，说明在熔化情形下固体聚合物的螺旋结构消失．(b)是聚乙烯水溶液的拉曼谱，比较(a)和(b)，说明聚合物溶解时保留了固体时存在的螺旋结构．

13.6.2　聚合物的反应机制

图 13-6-2 示出了丁二烯的顺式-反式构型．其聚合条件决定所形成的 1.2, 1.4

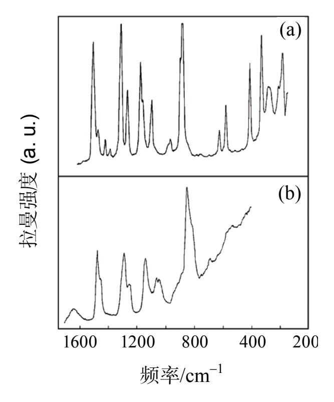


图 13-6-1　聚乙烯固体(a)和水溶液(b)拉曼谱[78].

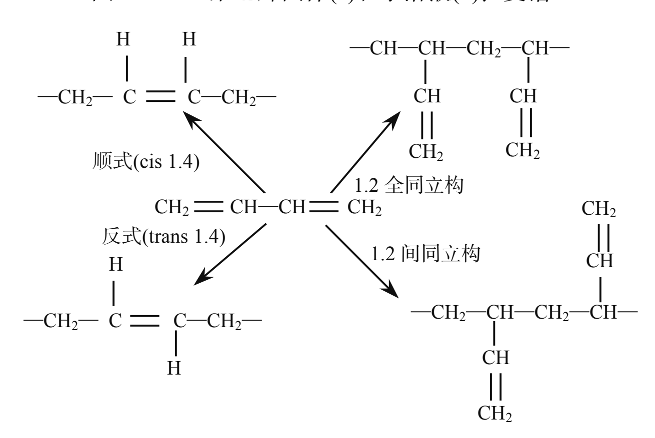


图 13-6-2　丁二烯多型机制[79].

结构的量. 链末端中存在的相对浓度决定它的性质. 通过C═C伸缩带的拉曼测量可以了解不饱和性. 由于红外选择定则, C═C 伸缩带红外不活性. 实际上红外测不到反式 1.4 结构. 而拉曼谱中 C═C 振动是强谱带, 通过其位置测量得到不饱和的类型.

13.6.3　聚合物的形态效应

聚合物的形态效应通过 X 射线衍射, 电子显微技术, 微分扫描量热等测量获得有关聚合物结晶和层厚方面的信息. 拉曼光谱测量则获得聚合物链的折叠层的尺寸, 薄层形成机制, 层间聚合力, 以及形变和冷却对薄层结构的影响等信息[80]. n 石蜡拉曼光谱测量表明在低频区存在一个低频模, 其频率和链长呈反比. 图 13-6-3 记录了聚乙烯纵向声学声子模(LAM)的谱线(峰位 9.8 cm^{-1}). 利用 LAM 的频率变化能够测定链长和层厚. 理论计算表明, LAM 的频率受到链末端的微扰力的影响, 同时受到相对模量、密度和非晶与结晶成分相对量的影响. 类似的效应在

聚丙烯, 聚乙烯氧化物等聚合物中也观察到该效应[81].

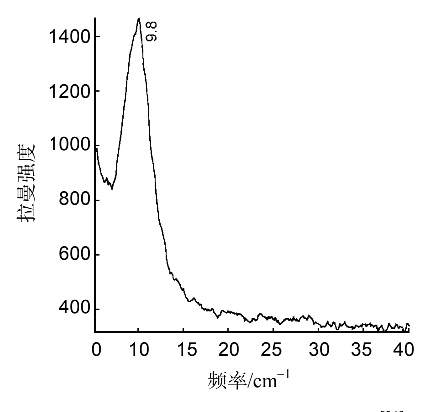


图 13-6-3　聚乙烯的低频纵向声子模[81].

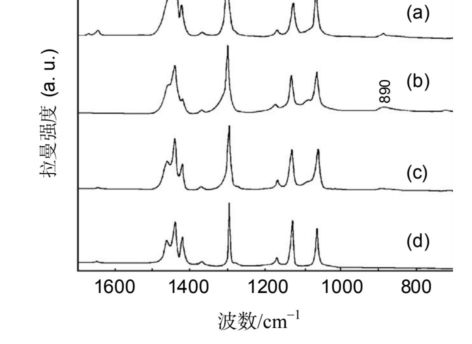


图 13-6-4　聚乙烯不同形态拉曼光谱[82].

图 13-6-4 是聚乙烯在不同形态下的拉曼谱. (a)是分子量为 800, 熔化温度为 75℃的拉曼谱线, (b)是无取向的聚乙烯膜的拉曼谱, (c)和(d)是密度大, 熔点高和分子量大(10^4~10^5)的聚乙烯拉曼谱. 890 cm^{-1} 的拉曼峰的强度和分子量的倒数呈比例. 1300 cm^{-1}, 1400~1500 cm^{-1} 拉曼谱带的陡峭程度表征聚乙烯的结晶性的高低: (b)拉曼线较宽, 表示结晶较差(约 50%结晶度), (d)拉曼线最窄, 结晶最好(几乎完全结晶). 当分子链终止在乙烯基时出现了 1650 cm^{-1} 拉曼模.

13.6.4　聚合物的拉伸和挤压效应

取向聚乙烯膜受到拉伸和挤压时出现结构元的取向分布, 拉曼和红外谱测量取向序 $P_2(\propto\cos^2\theta)$, $P_4(\propto\cos^4\theta)$ 能够区分膜的结晶区和非结晶区(关于取向序将在本章液晶部分予以介绍). 表 13-6-1 给出了聚乙烯膜拉曼, 红外测量的取向序结果并与理论计算的数据进行了比较.

表 13-6-1　聚乙烯膜的取向序

谱带/cm^{-1}	指认	拉曼		红外	理论	
		P_2	P_4	P_2	P_2	P_4
1081	非晶(旁式异构体)	0.415	0.334	0.45	0.45(a)	0.31(a)
1170	$A_{1g}+B_{1g}$	0.831	0.763	0.85	0.83(b)	0.74(b)

注: θ 高分子单元轴与拉伸方向之间的夹角, (a)橡胶弹性模型计算的结果, (b)球状模型计算结果.

13.6.5　共聚物成分的拉曼光谱测定

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)以及苯乙烯两类共聚物中 1451 cm^{-1} 拉曼线是亚甲基弯曲模, 可以作为参考谱线将每个单体的特征谱线归一化到 1451 cm^{-1} 线的强度. 和共聚物的成分呈线性比例关系, 1730 cm^{-1} 拉

曼线是羟基伸缩振动模，也可用于甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)共聚物的参考谱线，由上述的归一化强度能够获得共聚物的成分.

13.6.6　其他效应的光散射研究

拉曼散射能够测量聚合物中杂质诱发的拉曼谱，高密度聚乙烯中出现 1640 cm^{-1} 模，这是末端乙烯基—C═CH_2 基团振动模，它不出现于低密度聚乙烯中. 杂质谱的特征振动位于 1660 cm^{-1}，属于不饱和的反式—CH═CH 基团振动[83]. 拉曼测量研究环氧树脂的交叉耦联效应[84]，研究聚合物的机械应力效应和断裂机制[85]，研究羊毛退火后的结构变化，发现羊毛中 CH_2 基团具有平行极化特性，退火后该平行极化得到大大增强[86]. 拉曼光谱发现高压下聚乙烯出现液晶结构相[78].

13.7　液晶相分类，结构和对称性

13.7.1　液晶的分类和结构

许多材料从固(晶)体到各向同性液体之间存在多个中间相，这种具有中间相的物质在某个温度范围兼有液体和晶体两者特性，被称为液晶.

1888 年奥地利植物学家莱尼茨[87]发现酯类化合物、胆甾醇的苯甲酸酯和醋酸酯在某些温度范围，液体呈白色的混浊状，出现多彩光泽. 1889 年德国物理学家莱曼[88]用自己设计的具有加热装置的偏光显微镜对酯类化合物进行观察，发现白色的混浊液体显示具有各向异性晶体特有的双折射性质，因而被命名为液晶.

液晶中间相属于亚稳相. 分子处在亚稳相出现部分有序，这种部分有序或者

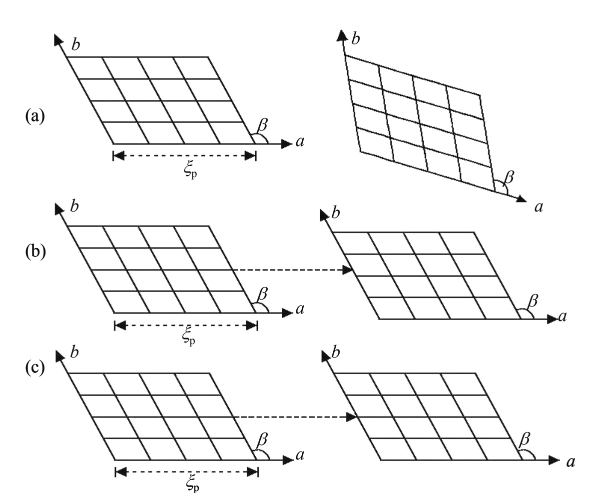


图 13-7-1　液晶三类有序和序关联: (a)分子取向有序, (b)键取向有序, (c)位置有序, ξ_p 是液晶分子的序关联[89].

是平移型的，或者是旋转型的，或者是两者兼有的．对于平移型的有序则不考虑分子的形状；对于旋转型的有序，组分分子是非球形的．观察到的亚稳相基本上分为两类：一类是无序晶体亚稳相，属于三维晶格的，但是由转动无序表征．另一类是有序流体亚稳相，无三维晶格，但存在相当的旋转有序．前一类称作塑性晶体，后一类称作液晶，大多是由形状偏离球形的分子构成的．分子的形状有棒状、圆盘状、碗状等．

液晶以形成的方式分为两大类：一类称作热致液晶，是通过加热冷却形成的．它们的亚稳相受温度的影响较大，通常是有机材料；另一类称作溶致液晶，是通过加入溶剂，经过溶解形成的．某些毒素如烟草毒素，人工合成的多肽(缩多氨酸)等在适当的溶剂中以某种浓度溶解后会形成溶致液晶．它们广泛存在于自然界，存在于生物体组织内．

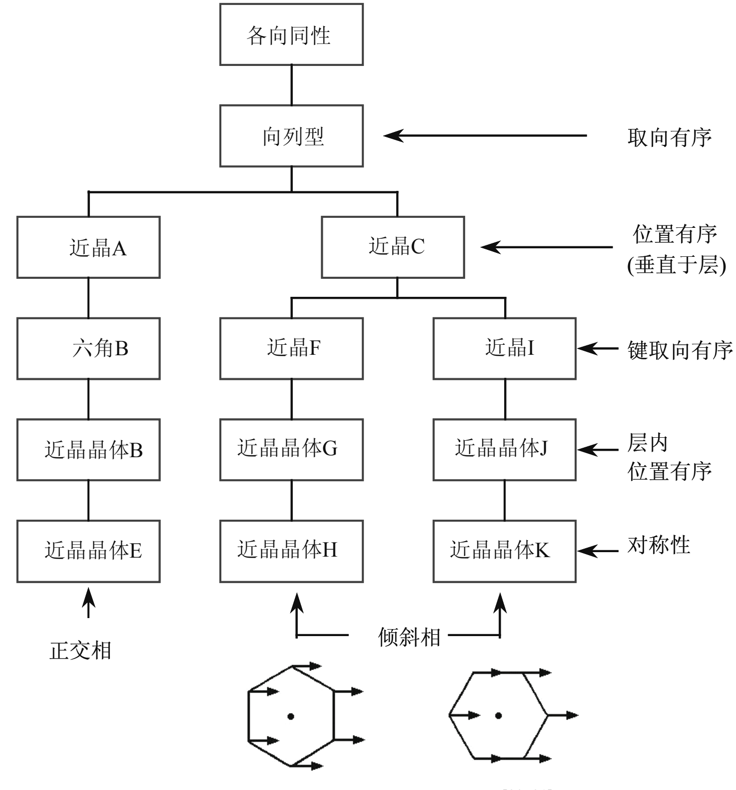


图 13-7-2　液晶相的分类[90, 91].

如图 13-7-1 所示液晶有序度具有三个不同的微观有序，即分子取向有序，键取向有序，位置有序．按照不同的有序度和对称性，液晶相的分类在图 13-7-2 中给出．棒状液晶详细的相分类，结构和对称性列于表 13-7-1．大体上可分为三类，

即向列型，胆甾型和近晶型．近晶型液晶又可以分为: A, B, C, C*, D, E, F, G, H, H*, I, I*, J, K 等型．棒状液晶中还出现蓝相，重入型结构相．碗状液晶可以分为竖直柱体型、六角型、矩形修正型、倾斜柱体型、向列型等[90,91]．有关这些液晶的相结构和相关性质可参阅文献[92~99]．

表 13-7-1　棒状液晶的类型，结构和对称性

液晶相类型	结构、对称性
向列型	长程取向序，无长程平移有序 (见图 13-7-3(a))
胆甾型	螺旋型的向列型，扭转轴垂直于指向矢(见图 13-7-3(b))
蓝相	出现于各向同性相和胆甾相之间，温区很窄，有三个蓝相
重入相	温度降低时，较高温度的相在较低温度再出现
近晶 A	分子长轴与层垂直，倾角θ等于 0 (见图 13-7-3(c))
近晶 B	分为两类：1. 近晶晶体 B, 六角晶格分子竖直；2. 六角(Hexatic) B
近晶 C	分子长轴与层不垂直，倾角θ不等于 0 (见图 13-7-3(d))
近晶 C*	螺旋型近晶 C, 扭转轴垂直于液晶分子层 (见图 13-7-4)
近晶 D	立方
近晶 E	三维晶体，近晶晶体 E, 正交，分子竖直
近晶 F	中心单斜($a>b$)，倾斜 Hexatic F
近晶 G	三维晶体，中心单斜($a>b$)
近晶 H	三维晶体，单斜($a>b$)
近晶 H*	螺旋型近晶 H, 扭转轴垂直于液晶分子层
近晶 I	中心单斜($b>a$)，倾斜 Hexatic I
近晶 I*	螺旋型近晶 I, 扭转轴垂直于液晶分子层
近晶 J	三维晶体，中心单斜($b>c$)
近晶 K	三维晶体，单斜($b>a$)

下面对棒状液晶向列型、胆甾型、近晶 A、近晶 B、近晶 C、近晶 C*液晶简要地予以介绍，也对六角相、蓝相、重入相、近晶多型和无公度相进行相关讨论．

13.7.2　向列型液晶

图 13-7-3(a)所示的是向列型液晶，它的分子排列保持着与分子轴方向平行的状态．其中 $\hat{\boldsymbol{n}}$ 是描述分子取向的指向矢．分子倾向于彼此平行的排列意味存在长程取向序．在热平衡时向列液晶具有 $D_{\infty h}(\infty/mm)$对称性，因而它属于单轴类，显示光的正双折射性．分子主轴的方向，即指向矢 $\hat{\boldsymbol{n}}$ 所指的方向在空间上是任意的．

向列型液晶的黏度较小, 且因分子容易顺着长轴方向自由移动而富于流动性.

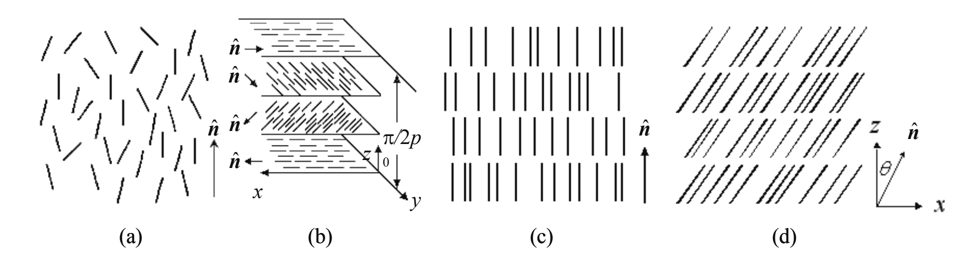


图 13-7-3 (a)向列型液晶，(b)胆甾型液晶, (c)近晶 A 液晶，(d)近晶 C 液晶分子结构.

13.7.3 胆甾型液晶

胆甾型液晶的名字是具有历史渊源的. 早期第一个观察液晶螺旋结构的材料是胆甾醇酯, 它的组成分子是胆甾的衍生物, 后来沿用这个名字来描述胆甾亚稳相结构. 用“手性向列型”鉴定由光活性形成的亚稳相为非甾族分子. 图 13-7-3(b)是胆甾型液晶的结构示意图. 该液晶具有层状结构, 分子长轴在层内是互相平行的. 层分子轴方向与邻接层的分子轴方向稍有偏移, 液晶整体形成螺旋型结构. 该液晶缺乏长程平移有序. 局部小尺度范围与向列型类似. 在大尺度范围, 胆甾型液晶的指向矢 $\hat{\boldsymbol{n}}$ 是螺旋型的, 具有如下的表达式:

$$n_x = \cos(p_0 z + \varphi) \tag{13.7.1}$$

$$n_y = \sin(p_0 z + \varphi) \tag{13.7.2}$$

$$n_z = 0 \tag{13.7.3}$$

其空间周期为

$$L_0 = \pi/|p_0| \tag{13.7.4}$$

这里 p_0 的绝对值大小决定空间周期的大小, 其符号则区分液晶属于左螺旋还是右螺旋. p_0=0, 周期为无限大即螺距无限大. 这时相当于向列型液晶. 所以说向列型和胆甾型这两类液晶属于同一族的一个子类: 向列型属于第一类 p_0=0 情形, 胆甾型属于第二类 p_0 为有限值情形.

当螺旋周期 L 的大小与光波长差不多量级时, 这种层状周期性的排列引起光的强烈的布拉格反射. 假如散射光的波长处于可见光谱的范围, 从肉眼上看胆甾型液晶呈现出光亮的色彩. 胆甾型液晶的旋光性, 选择性光散射以及圆偏振光的二色性等光学性质是由它特殊的螺旋结构引起的. 这类液晶还具有负的光学双折

射性质.

13.7.4　近晶型液晶

近晶型液晶的分子形成层状结构, 层内的分子均垂直于层面或者与层面呈某一角度排列. 分子之间都是互相平行地排列, 因而层与层之间的作用力较弱, 容易产生滑动. 近晶型液晶在层状结构中产生平移有序自由度, 因此比向列型和胆甾型液晶的黏度高. 近晶型相有许多种, 下面我们对常见的近晶 A 相, 近晶 B 相, 近晶 C 相以及近晶 C*相予以讨论.

1. 近晶 A 相

图 13-7-1(c)是近晶 A 相沿分子轴向的剖面结构. 分子的排列平行于层法线方向, X 射线测量表明层厚正好等于分子的长度. 该相分子的质心位置没有什么关联, 它们只是在很短的距离上关联. 因而这样的流体保持着各层相对独立性, 也存在较大的可能进行层间的扩散. 近晶 A 相的对称群和向列型的一样也是$D_{\infty h}(\infty/mm)$. 由于绕平行于层法线的轴具有无限的旋转对称性, 在热平衡时近晶 A 具有单轴光学性质.

2. 近晶 C 相

X 射线测量发现近晶 C 相的层厚比液晶分子的长度小, 证明分子不与层法线平行排列. 如图 13-7-1(d)所示, 分子轴相对于层的法线呈θ角的倾斜, θ 被称为液晶的倾角. 实验上发现倾角θ能够达到 45°. 近晶 C 相各个层是相互独立的流体层, 各层之间存在扩散斜向, 然而这种扩散的概率相当小. 近晶 C 相属于双轴型, 对称性为 $C_{2h}(2/m)$, 具有镜面对称性(镜面为 x-z 平面). 还有一个二度对称轴 C_2 的旋转对称. 该轴垂直于 x-z 平面, 也即在近晶 C 相的层面内. 振动谱中出现 A_g, B_g 模.

3. 近晶 B 相

前面讨论的近晶 A 和近晶 C 相具有的共同的特点是分子具有层状结构. 近晶 B 分为两类: 一类是晶体 B, 具有三维晶体结构属于六方晶格. 其分子呈竖直排列; 另一类是六角(Hexatic) B, 由相互作用的六角层堆积而成的. 在层内具有短程位置关联, 而层间位置关联较弱以及长程三维六度键取向序较小. 近晶 B 相层内的分子有序性不同于具有三维平移有序的固体, 属于某种“塑性晶体”[100]. 近晶 B 相很可能是由二维固体通过一个较弱的力集合而成的, 因而层与层之间容易产生滑动. 近晶 B 是双轴或者单轴的取决于层中是否存在有限的倾角θ.

4. 近晶 C*相

近晶 C 和近晶 H 相中出现偶极有序，分子具有光活性(手性)，因此在“C”，“H”的右上角标以“*”号，这表明液晶分子具有层状结构，分子与指向矢间存在倾角，并且具有手性. 图 13-7-4 给出了近晶 C*液晶的螺旋型结构. 由图可知它的指向矢具有如下的表达式:

$$n_x = \sin\theta\cos\varphi \tag{15.7.5}$$

$$n_y = \sin\theta\cos\varphi \tag{15.7.6}$$



$$n_z = \cos\theta \tag{15.7.7}$$

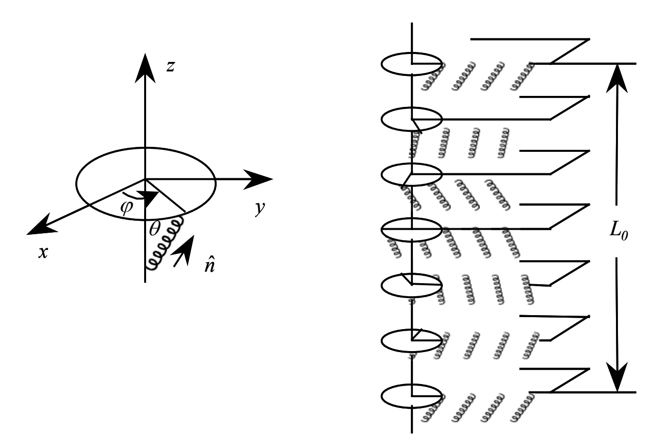


图 13-7-4　近晶 C*相示意图.

和近晶 C 相不同，近晶 C*相不存在镜面对称性，二度对称轴 C_2 存在于层内，垂直于 z-n 平面，即包括分子轴的平面. 因此在近晶 C*相中的 C_2 轴是极性轴，沿该轴允许存在自发极化，表明这种液晶属于铁电液晶. 当沿着螺旋轴 z 前进的时候，极性轴按照指向矢的方位角φ摆动. 所以近晶 C*相的对称性为$\tilde{C}_2$.

13.7.5　六角相

两维缺陷相关的熔化理论预言，在两维固体和液体间存在中间相[101]，这个相称为六角相(Hexatic). 它具有短程位置有序，长程“键取向”有序. 三维情形的液晶相理论表明液晶可以由两维六角层堆积而成，其相互作用产生三维键取向序[103]，高分辨率 X 射线对自由支撑膜的研究发现了这个相，称作六角 B 相[102](见图 13-7-5). 它出现在近晶 A 和三维长程平移有序液晶相(也即表 15-7-1 所列的近晶晶体 B 或者 E)之间，具有三维六重键取向序，六角 B 相具有短程平面位置关联，

没有层间位置关联. 类似于 B 相. 如表 13-7-1 所列的近晶 F 和近晶 I 也被确认为六角相[104, 105].

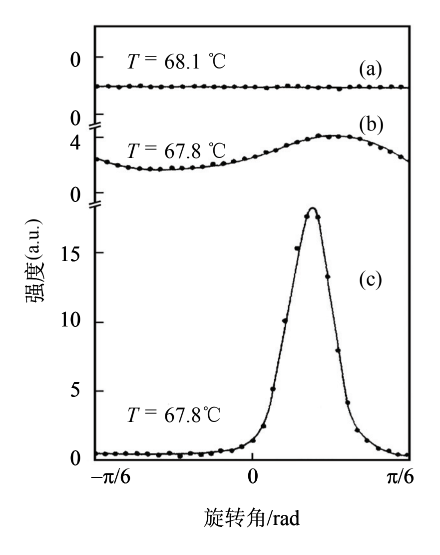


图 13-7-5　六角相的 X 射线散射显示近晶 A-六角 B 相相变: (a)与旋转角无关, (b)和(c)曲线峰表明六角键取向序[102].

13.7.6　蓝相

当液晶的螺距足够小时, 例如小于 5000Å 时, 在胆甾型系统胆甾相和各向同性相之间出现蓝相(BP). 它的温区很小, 一般在 1℃左右. 蓝相按温度上升的次序分为三个相区, 即 BPI, BPII, BPIII. 图 13-7-6 给出了手性–外消旋混合物液晶 CE5 的相变与摩尔比之间的关系. 其中三个蓝相已经清楚的标出. 蓝相在光学上是活性又是各向同性的. 尽管它们具有的颜色不是蓝色, 仍然称其为蓝相. X 射线研究表明[106], 蓝相BPI 是体心立方晶格结构, 空间群为 $I4_132(O^8)$; BPII 是简立方结构, 空间群为 $P4_232(O^2)$; BPIII 可能是手性的非晶或准晶相. 不同于立方固体晶格的原子排列, 立方 BPI 和 BPII 表示指向矢的图形的立方液体. 和固体情形不同的是, 蓝相的原胞是相当大的, 由上百万个分子组成. 这些分子在原胞内以及在邻近原胞之间可进行扩散. BPIII 相是蓝相中最不可思议的相. 它是一种微弱的非晶灰色相, 称作蓝雾. 精确的比热测量说明它是确实存在的一种稳定的相[107].

BPI 的手性最小, 然后依次是 BPII 和 BPIII. 但是在最大的手性情形, BPII 相消失, 只有 BPI 和 BPIII 相稳定地出现. 除了温度和手性的改变能够产生蓝相外, 实验发现电场能够产生蓝相[108]. 电场引起电致伸缩效应, 晶格常量以 E^2 比例伸缩以及出现双晶. 电场的增加使蓝相在三个相之间变换, 以及使蓝相变为手性向列

相. 电子显微镜研究发现在聚合物液晶中出现蓝相[109].

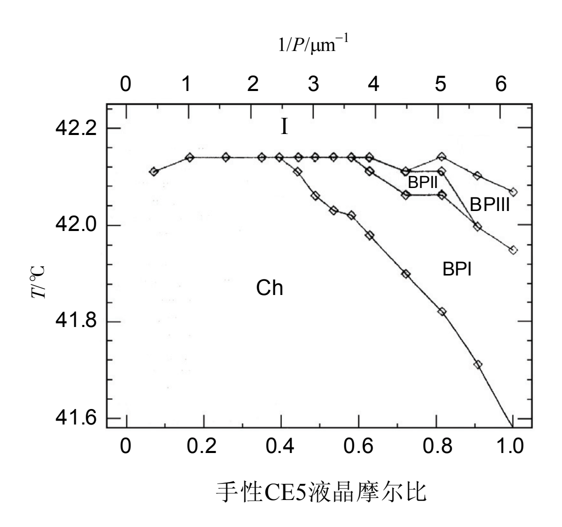


图 13-7-6 手性−外消旋混合物液晶 CE5 的相变温度和摩尔比之间的关系：Ch 胆甾相，I 各向同性相，BPI, BPII 和 BPIII 蓝相.

13.7.7 重入相

两组分混合液晶的各向同性液体在冷却过程中出现如下的相变序：各向同性相(I)—向列型(N)—近晶 A 相(Sm A)—向列相(N_R)—固体[110]. 说明比近晶相低的温度又出现向列相(N_R)，这称为重入向列相，Sm A—N_R 相变称为重入相变. 不仅在混合液晶中，而且在具有如下化学结构式的单一液晶：

$$C_8H_{17}O-\langle\bigcirc\rangle-COO-\langle\bigcirc\rangle-CH{=}CH-\langle\bigcirc\rangle-CN$$

中也发现重入现象：各向同性相(I)—向列型(N)—近晶 A 相(Sm A)—向列相(N_R)—近晶 A_R(Sm A_R)—固体，出现了重入向列相和重入近晶 A 相[111]. 化学结构式

$$C_9H_{19}O-\langle\bigcirc\rangle-OOC-\langle\bigcirc\rangle-OOC-\langle\bigcirc\rangle-NO_2$$

液晶，其相变序为：I—N—A_d—N_R—A_d—N_R—A_1—$\tilde{C}$—A_2—C_2—固体[112]，出现了两个重入向列相和两个重入近晶 A_d 相. A_d 相是出现在两个向列相之间称之谓部分双层相. 上述相变序中 $\tilde{C}$ 和 C_2 是不同的近晶 C 相, C 顶上出现的波浪 $\tilde{C}$ (以及其他场合出现的 $\tilde{A}$)表示结构的横向调制. 近晶 A_1 和 A_2 相也属于极性近晶相.

手性铁电液晶混合物 FCS 101 在高于 2.5×10^6V/m(临界电场)的交变电场的作用下出现近晶 C 重入相，即从低于临界电场下的相变序：各向同性(I)—近晶 A(Sm

A)—近晶 C^*(Sm C^*)—固体，变成高于临界电场下的相变序：I—Sm A—Sm C^*—Sm C—固体[113].

13.7.8　近晶 A 多型和无公度相

我们知道液晶中最简单的相是向列相和近晶 A 相. 然而人们发现由三个苯环和一个永久偶极矩构成的近晶 A 相之间出现相变[114]. 具有这样的近晶相的液晶称为极性液晶，它们具有独特的结构和各向异性. 有相当多的液晶显示了超过十种以上的极性近晶相[115]. 图 13-7-7 给出了极性向列相(N)和三个极性近晶 A_1，A_2，和 A_d 相的分子排列以及相应的特征衍射图. 图中长度为 l 的分子以箭头表示偶极矩. 在 A_1 相偶极矩没有择优取向，准布拉格反射观察到弥散峰(图中浅色椭圆所示). 在 A_2 相两个弥散峰凝聚成明锐的反射峰(图中黑圆点所示)，这时出现了反铁电有序，具有偶极密度调制周期 $2l$. 在 A_d 相分子出现重叠现象，调制周期为 $2l'(<2l)$. A_d 相的准布拉格反射与 A_2 相的相比，出现在较高的散射值. 而弥散峰相应于类液体的短程序，长度在 l 尺度.

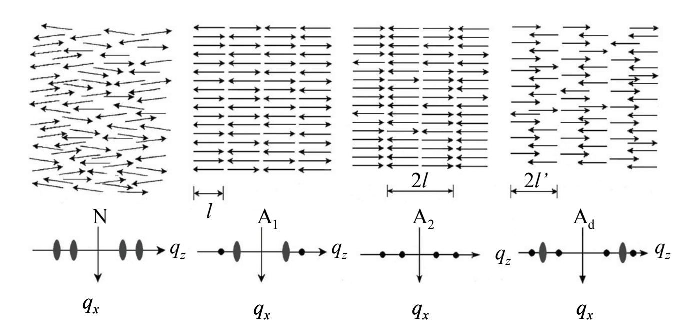


图 13-7-7　向列型和三类极性近晶 A 相的分子排列，以及相应的特征衍射图形. 园黑点表示准布拉格反射，淡色椭圆是由短程类液体最近邻有序引起的.

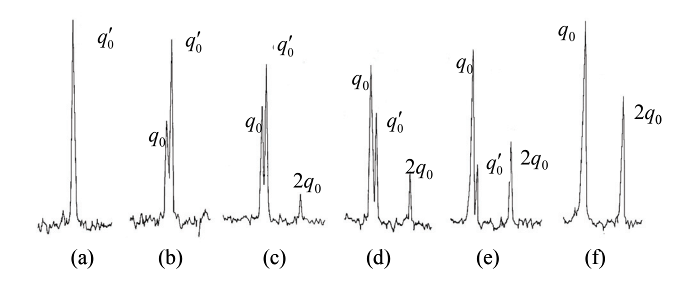


图 13-7-8　80CB +DB70CN 混合(34.8∶65.2摩尔百分比)液晶的 X 射线衍射峰微密度扫描：(a)119℃ A_d 相，(b)~(e)温度分别在 117，116，114.5 以及 112℃ 的无公度 A_{ic} 相，(f) 108℃ A_2 相. q_0, q_0'分别相应于 A_d 和 A_2 周期的波矢，$2q_0$ 是 q_0 的二次谐波波矢[116].

我们在第 9 章的有关章节介绍了无公度相变的理论和实验研究. 液晶中也存

在无公度相和无公度相变. 在80CB和 DB70CN混合液晶中发现无公度相A_{ic}[116]. 图 13-7-8 是 80CB+DB70CN 混合(34.8∶65.2 摩尔百分比)液晶的 X 射线衍射峰微密度扫描结果, 在温度 117~112℃之间出现无公度相.

13.8 液晶的热力学和光散射理论

由于液晶大的取向起伏, 液晶能强烈地散射光. 在外加低频交流电场 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{a}}$ 和光场 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{op}}$ 的作用下, 液晶分子的电偶极矩 $\boldsymbol{P}$ 具有如下关系[117]

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}_{\mathrm{p}} + \boldsymbol{P}_{\mathrm{i}} \tag{13.8.1}$$

$$\boldsymbol{P}_{\mathrm{i}} = \alpha \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}} \tag{13.8.2}$$

上式中 $\boldsymbol{P}_{\mathrm{p}}$ 是永久电偶极矩, $\boldsymbol{P}_{\mathrm{i}}$ 是感应电偶极矩, α是分子极化率, $\boldsymbol{E}_{\mathrm{op}}$ 是入射光场. 在振动分子系统分子极化率α是正则坐标 Q 的函数, 具有如下表达式:

$$\alpha(Q) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_i \partial Q_j}\right) Q_i Q_j + \cdots \tag{13.8.3}$$

在考虑α和 Q 的线性项近似下, 方程(13.8.1)成为

$$\boldsymbol{P} = (\boldsymbol{P}_{\mathrm{p}})_0 + \left(\frac{\partial \boldsymbol{P}_{\mathrm{p}}}{\partial Q}\right)_0 Q + \alpha_0 \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}} + \cdots \tag{13.8.4}$$

系统的自由能为

$$\begin{aligned} F &= -\boldsymbol{P} \cdot (\boldsymbol{E}_{\mathrm{a}} + \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}}) \\ &= -[(\boldsymbol{P}_{\mathrm{p}})_0 + \left(\frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial Q}\right) Q + \alpha_0 \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}}] \cdot [\boldsymbol{E}_{\mathrm{a}} + \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}}] \\ &= -(\boldsymbol{P}_{\mathrm{p}})_0 \boldsymbol{E}_{\mathrm{a}} - Q\left(\frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial Q}\right) \cdot \boldsymbol{E}_{\mathrm{a}} - \alpha_0 \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}} \cdot \boldsymbol{E}_{\mathrm{a}} - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}} \cdot \boldsymbol{E}_{\mathrm{a}} \\ &\quad - (\boldsymbol{P}_{\mathrm{p}})_0 \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}} - Q\left(\frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial Q}\right) \cdot \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}} - \alpha_0 \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}}^2 - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 Q \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}}^2 \end{aligned} \tag{13.8.5}$$

当 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{a}}$ 和 $\boldsymbol{E}_{\mathrm{op}}$ 在互相垂直情况下, 式(13.8.5)右边的第三和第四项等于零; 如果永久电偶极矩只对低频场响应, 则在光频范围极性分子可被处理成非极性分子,

上式右边第五第六项也等于零. 因此式(13.8.5)成为

$$F = -(\boldsymbol{P}_{\mathrm{p}})_0 \cdot \boldsymbol{E}_{\mathrm{a}} - Q\left(\frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial Q}\right) \cdot \boldsymbol{E}_{\mathrm{a}} - \alpha_0 \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}}^2 - Q\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}}^2 \tag{13.8.6}$$

让我们分析方程(13.8.6)右边四项所包含的物理含义.

13.8.1　电光效应

式(13.8.6)第一项: $-(\boldsymbol{P}_{\mathrm{p}})_0 \cdot \boldsymbol{E}_{\mathrm{a}}$，考虑单位体积的电偶极矩 $\boldsymbol{p}$, 单位体积分子对(13.8.6)右边第一项总的贡献为

$$\begin{aligned} F_1 &= -\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{E}_a \\ &= -\frac{E_{\mathrm{a}}^2}{4\pi}(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})\cos^2\theta \end{aligned} \tag{13.8.7}$$

这里$\varepsilon_{\parallel}$和$\varepsilon_{\perp}$分别是介电常量的平行和垂直于液晶指向矢的分量, θ是外加电场和液晶指向矢轴之间的夹角. 方程(13.8.7)是支配液晶显示电光效应的基本方程. 对于向列型液晶, 指向矢轴沿外加电场方向, 由于向列型液晶的光学双晶性质, 外场下分子的重新取向使得液晶膜的光学性质产生重要的变化.

13.8.2　红外吸收

式(13.8.6)第二项: $-Q\left(\frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial Q}\right) \cdot \boldsymbol{E}_{\mathrm{a}}$，由于外加电场作用下引起了分子偶极矩的变化($\partial P/\partial Q$), 产生了振动频率上的红外跃迁, 即红外吸收.

13.8.3　瑞利散射

式(13.8.6)第三项: $-\alpha_0 \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}}^2$，这是和分子极化率变化没有关系的项, 引起光的弹性瑞利散射.

13.8.4　拉曼散射

式(13.8.6)第四项: $-Q\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 \boldsymbol{E}_{\mathrm{op}}^2$，这是和分子极化率变化($\partial \alpha/\partial Q$)有关的项, 引起了光的非弹性拉曼散射.

介电谱仪能给出液晶零散射波矢下的谱特性和极性起伏. 红外谱仪能够测量液晶分子体系的振动谱吸收谱. 光子关联谱仪可以用于研究液晶相之间的动力学特性和相变, 由动态光散射给出散射光的强度的时间关联函数, 研究散射光强和

液晶相的介电张量的起伏关联，液晶相激发模的色散行为以及非极性起伏模(例如反铁电模)．拉曼谱仪则能研究液晶激发模及其弛豫率随温度、散射角、样品池厚度、外加电场、磁场的变化.

13.9　液晶取向序的拉曼散射研究

13.9.1　液晶的取向序

液晶分子的有序排列对液晶的应用相当重要．它会影响液晶的折射率、介电常量、磁化率等重要物理量的各向异性．描述液晶分子排列有序程度的液晶序参量用于确定液晶分子围绕指向矢的取向分布函数(如前所述指向矢给出了液晶分子取向的平均方向)．分子长轴在某个瞬间相对于指向矢处在一个变化的取向状态，然而经过长时间的平均结果，趋向平行于指向矢．分子长轴相对于指向矢的各种取向能够通过分布函数予以描述．取 $\cos\theta$为单个液晶分子主轴和液晶指向矢之间的方向余弦，理论上预言了单个分子的概率分布为$\int_{-1}^{1} f(\cos\theta)\mathrm{d}\cos\theta=1$ [118]．处于倾角θ(分子长轴方向和指向矢之间的夹角)至$\theta+\mathrm{d}\theta$之间的分子数可以表示为[119]

$$N(\theta)\mathrm{d}\theta = f(\theta)2\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta \tag{13.9.1}$$

取向分布函数$f(\theta)$定义为

$$f(\theta)=\frac{1}{2}\langle P_0\rangle P_0\cos\theta+\frac{5}{2}\langle P_2\rangle P_2\cos\theta+\frac{9}{2}\langle P_4\rangle P_4\cos\theta+\cdots \tag{13.9.2}$$

其中尖括号表示空间的平均值．一般取(13.9.2)右边前三项研究取向序．对于柱状对称性的序参量有

$$\begin{aligned}
&\langle P_0\rangle=1\\
&\langle P_2\rangle=\frac{1}{2}(3\langle\cos^2\theta\rangle-1)\\
&\langle P_4\rangle=\frac{1}{8}(35\langle\cos^4\theta\rangle-30\langle\cos^2\theta\rangle+3)
\end{aligned} \tag{13.9.3}$$

分子取向序$\langle P_2\rangle$, $\langle P_4\rangle$ 的测量方法有：折射率、磁化率、X 射线衍射、中子散射、荧光退偏振、核磁共振以及吸收二色性(紫外，可见，红外)等．多数方法能够成功地测量$\langle P_2\rangle$，而测量$\langle P_4\rangle$则相当不容易．分子取向序能从极化拉曼谱的测量获得．在液晶的各向同性相，分子的长轴的取向是无规杂乱的，$\langle P_2\rangle = 0$．当液晶分子处于理想的平行取向时$\langle P_2\rangle = 1$．实现这一状况的条件是温度必须等于 0 K．实际的情形$\langle P_2\rangle$均小于 1．一般的向列型液晶在 N-I 相变点附近$\langle P_2\rangle\approx0.3$，在非常低的温

度下$\langle P_2\rangle\approx 0.8$. 值得指出分子取向序不受电场、磁场的影响.

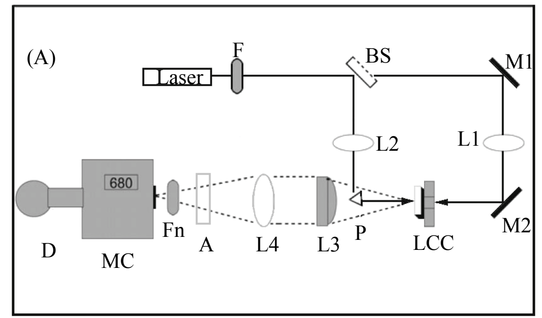
拉曼光谱是研究液晶取向序的一种重要的技术. 在激光照射的液晶局域区, 拉曼散射光具有偏振特性. 运用反拉曼散射对同质的液晶和同型的液晶排列, 记录不同偏振状态下的拉曼谱线强度 I_{zz}, I_{zy}, I_{yy} 等(z 是分子长轴方向, x 和 y 则垂直于分子长轴方向). 改变液晶盒的取向, 能够使入射激光的偏振方向平行或者垂直指向矢. 外加电场使分子呈同型排列. 上述拉曼谱线强度 I_{zz}, I_{zy}, I_{yy} 等可以在一个较宽的偏振范围变化. 散射强度的比率能够估价$\langle\cos^2\theta\rangle$和$\langle\cos^4\theta\rangle$

$$r_1=\frac{I_{zy}}{I_{zz}},\quad r_2=\frac{I_{zy}}{I_{yy}},\quad r_3=\frac{I_{yx}}{I_{xx}},\quad r_4=\frac{I_{xx}}{I_{zx}},\quad r_5=\frac{I_{zy}}{I_{xy}}$$

研究液晶取向序的拉曼散射的模型有: ①线状或者棒状模型(只考虑极化率分量α_{zz}); ②对称模型, 考虑两个极化率分量α_{xx} 和α_{yy} 是等同的, 它们均比α_{zz} 小; ③散射体积的各向异性退放大模型; ④液晶/玻璃衬底间的各向异性反射效应. 理论上[120]处理了这些比率和液晶取向统计的关系以及和分子固定轴系统极化率分量间的关系, 在上述强度比率和 $\cos^2\theta$和 $\cos^4\theta$函数间建立了关联方程. 由实验测量的强度比率导出$\langle\cos^2\theta\rangle$和$\langle\cos^4\theta\rangle$值, 因此得到分子取向序参量$\langle P_2\rangle$和$\langle P_4\rangle$.

13.9.2　液晶取向序的拉曼散射测量

实验上从正向和背向拉曼散射测量极化拉曼强度获得序参量的装置和光路图示于图 13-9-1. 10 mW 输出的 He-Ne 激光器作为激发光源, 能实现垂直 z 偏振和水平 y 偏振组态. 入射激光经过滤波器 F, 分束器 BS 分成两路, 一路经反射镜 M1



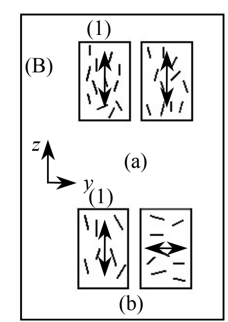


图 13-9-1　(A)测量液晶正向和背向拉曼散射光谱的实验装置光路图: F 滤波器, BS 分束器, M1 和 M2 反射镜, L1 和 L2 聚焦透镜, LCC 安装在旋转装置上的液晶盒, P 棱镜, L3 半球面收集透镜, L4 收集透镜, A 检偏器, Fn 陷波滤波器, MC 单色仪, D CCD 阵列检测器; (B)液晶盒两个面(1)和(2)上的分子锚定排列: (a)均匀(Hg)向列液晶, (b)扭曲(TN)向列液晶分子排列. 两个面的间隔 25μm, z 轴为间隔固定的垂直轴, y 轴躺在液晶窗口面内[121].

由聚焦透镜L1，再经反射镜M2，会聚到安装在旋转装置上的液晶盒LCC．这是实现正向散射的光路配置，另一路激光束经分束器反射，由聚焦透镜 L2，棱镜 P 会聚到液晶盒 LCC，实现背向散射的光路配置．正向散射光或背向散射光通过由半球面镜 L3 和球面镜 L4 组成的透镜组会聚到单色仪．在散射光进入单色仪以前，可由检偏器A调节散射光的偏振方向，并通过陷波滤波器Fn滤去杂散弹性散射部分(该滤波器是窄带型的，抑制能力达到10^6：1)．散射光进入D，由该CCD转换成电信号．

13.9.3　拉曼强度和取向序

为了得到有关序参量的信息，必须研究液晶分子围绕指向矢的三维分布．对于棒状分子围绕指向矢的分子分布影响均匀排列的散射强度I_{zz}和I_{yz}

$$I_{zz} \propto \sum F(\beta)\alpha_{zz}^2 I_0 \cos^4(\theta+\beta) \tag{13.9.4}$$

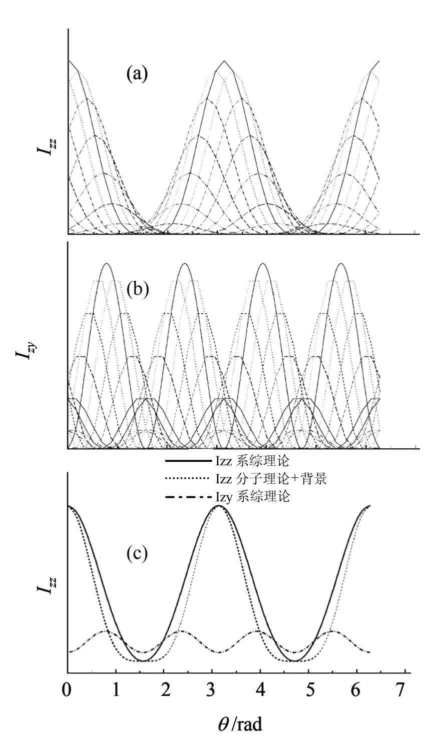


图 13-9-2　均匀排列(Hg25)液晶盒的拉曼强度的取向(以弧度为单位)的依赖关系. (a)考虑取向分布下强度函数$\alpha^2_{zz} I_0\cos^4\theta$经分布函数 $F(\beta)$的修正得到的 I_{zz} 和θ的依赖关系, (b)考虑取向分布下强度函数$\alpha^2_{zz} I_0\cos^2\theta\sin^2\theta$经分布函数 $F(\beta)$的修正得到的 I_{zy} 和θ的依赖关系, (c)和理想的分布相比, I_{zz} 和 I_{zy} 分量的总强度，图中只列出 I_{zz} 和θ关系[121].

$$I_{zy} \propto \sum F(\beta)\alpha_{zz}^2 I_0 \cos^2(\theta+\beta)\sin^2(\theta+\beta) \tag{13.9.5}$$

这里$\sum F(\beta)$是一个分立的归一化的围绕指向下矢的分子分布. 进行适当的修正能够适用于扭曲向列液晶盒. 对于分立的β正值或者负值, 图形的对称性不发生变化, 但是对于均匀的液晶样品, 图形位移到较大的θ值或者较小的θ值. 图 13-9-2(a)是I_{zz}和θ的依赖关系, (b)是I_{zy}和θ的依赖关系. (c)是和理想的分布相比, I_{zz}和I_{zy}分量的总强度(图中列出了I_{zz}分量的总强度), 显示了适合于均匀排列液晶样品序参量$\langle P_2\rangle = 0.7$, $\langle P_4\rangle = 0.2$分布的模拟. 三维处理取向序中忽略了其他极化分量α_{xx}, 分量的周期性则取决于$\langle P_2\rangle$和$\langle P_4\rangle$的值. 当要精确测量$\langle P_2\rangle$和$\langle P_4\rangle$时还要计及α_{xy}产生的小的影响. I_{zy}强度分量的周期性的数量级完全取决于$\langle P_4\rangle$值, 而 I_{zz}强度其他的因素, 特别需要考虑α_{xx}和α_{xy}的贡献. 并对液晶介质折射率的各向异性进行必要的校正. 不管校正如何, 测量正向和背向拉曼散射强度随散射方向的旋转角的变化关系提供了一种灵敏的测定$\langle P_2\rangle$和$\langle P_4\rangle$序参量的准测.

13.10　液晶相变和构象的拉曼光谱

13.10.1　8OCB 液晶和二聚液晶相变

5.O4O. 5 二聚液晶[122]和 8OCB 液晶的相变序分别为

$$\text{Cry} \overset{133℃}{\longleftrightarrow} \text{Sm B} \overset{162℃}{\longleftrightarrow} \text{Sm A} \overset{218℃}{\longleftrightarrow} \text{I}$$

$$\text{Cry} \overset{59℃}{\longleftrightarrow} \text{Sm A} \overset{68℃}{\longleftrightarrow} \text{N} \overset{80℃}{\longleftrightarrow} \text{I}$$

这一类型的液晶具有 1177 cm^{-1}附近的平面形变模[123]. 对于 5.O4O. 5 二聚液晶和 8OCB 液晶, 该模的频率分别频移至 1175 cm^{-1}和 1188 cm^{-1}. 平面形变振动具有相当大的拉曼散射截面, 与苯基环紫外区的最低的$\pi\to\pi^*$电子跃迁产生强的相互作用[124]. 因此液晶平均场产生的任何电子态的变化能够通过电子-声子相互作用, 或者通过电子-空穴传播子的修正引起拉曼过程.

图 13-10-1(a) 是 8OCB 液晶室温下的拉曼光谱, 其 C-H 平面形变模的频率位于 1188 cm^{-1}. 图 13-10-1(b)是该型变模的归一化拉曼强度的温度效应. 一个明显的共同点是在三个相变点: 晶体-近晶 A($T_{Cry-SmA}$), 近晶 A-向列型(T_{SmA-N}), 向列型-各向同性型(T_{N-I})相变点, 归一化的拉曼强度出现突然的跳变. (c)是 5.O4O. 5 二聚液晶室温下测量的拉曼光谱. 它的 C-H 平面形变模的频率位于 1175 cm^{-1}. (d)是该形变模频率相对于结晶相的频率进行归一化后的温度依赖关系. 可以看出, 从

结晶相到近晶 B, 近晶 A 到各向同性 I 的变化比从近晶 B 到近晶 A 的变化大. 总的频率变 化大约 5 cm^{-1}, 相当于$\Delta\omega/\omega$~4×10^{-3}. 这和液晶态典型的相互作用能~k_BT_c(~420 K=35 meV)产生的第一个允许的电子跃迁~6 eV 引起的能量变化$\Delta E/E$~5×10^{-3}吻合得相当好[125].

当激光输出波长从氦氖激光~2 eV(632.8 nm)变到氩离子激光~2.73 eV(454.5 nm), C-H平面形变模的强度从5%增加至~30%, 说明该效应的最可能的原因是共振耦合和在最低电子跃迁由于向列有序产生的变化.

入射激光频率ω_i下透明区域的电极化率由紫外区第一允许跃迁频率ω_a的色散确定的, 在单能带模型下能够表示为[124]

$$\varepsilon(\omega) \approx A + \frac{B}{\omega_a^2 - \omega_i^2} \tag{13.10.1}$$

式中 A 和 B 是常数. 拉曼散射截面决定于特定振动 $\boldsymbol{u}=\boldsymbol{u}_0\exp(\mathrm{i}\omega_{ph}t)$下电极化率的调制[126]

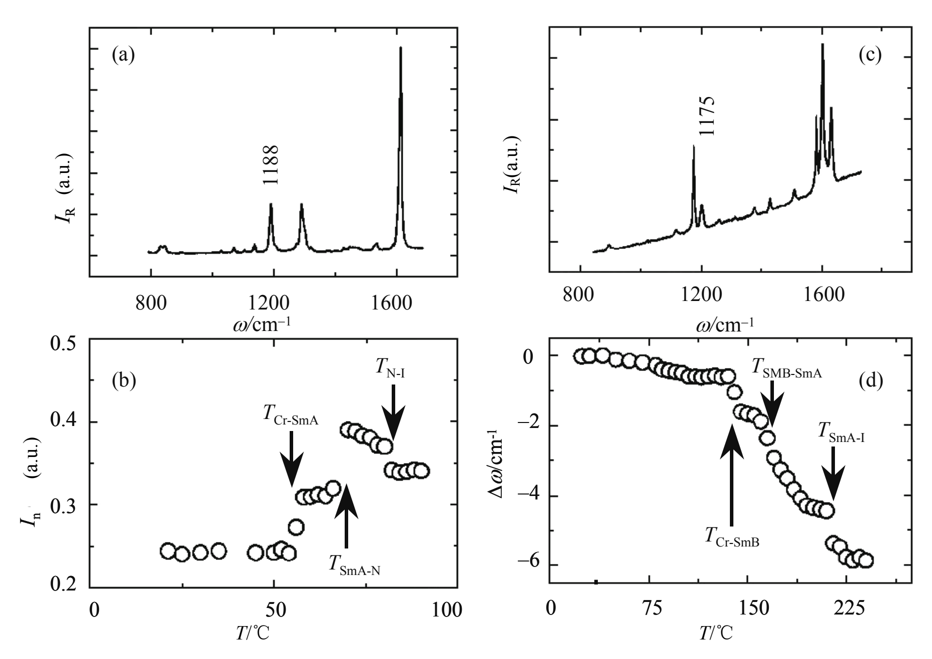


图 13-10-1　(a)8OCB 液晶室温拉曼光谱, 1188 cm^{-1}模是 C-H 平面形变模, (b)1188 cm^{-1}C-H 平面形变模相对于 1600 cm^{-1} C-C 呼吸模的归一化强度的温度依赖关系, (c)二聚液晶 5.O4O. 5 室温拉曼光谱, 1175 cm^{-1}模是 C-H 平面形变模, (d)1175 cm^{-1}C-H 平面形变模相对于结晶相的频移与温度的依赖关系. 所有的箭头表示液晶相变的温度位置[125].

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} \propto \frac{B\omega_{\mathrm{a}}}{(\omega_{\mathrm{a}}^2 - \omega_{\mathrm{i}}^2)} (\nabla \omega_{\mathrm{a}} \cdot \boldsymbol{u}_0) \exp(\mathrm{i}\omega_{\mathrm{ph}} t) \tag{13.10.2}$$

液晶从较高温度的各向同性 I 相降低到向列 N 相，紫外区第一允许跃迁频率 ω_a 受到产生 N 相的相互作用能量 E_{int} 的修正．修正后的跃迁频率 $\omega_a'=\omega_a+\Delta\omega_a\approx\omega_a+E_{\mathrm{int}}$，其中 $E_{\mathrm{int}}\propto S^2$．对于$\Delta\omega_a$的最低级，从 I 相变到 N 相，强度改变有$\Delta I\propto S^2/(\omega_a^2-\omega_i^2)^2$．由 C-H 平面形变模在两个相 I 和 N 的强度差与入射激光频率 ω_i 的依赖关系得出了共振增强．图 13-10-2(a)是为比较，将 8CB 液晶室温拉曼光谱画出，并标注了波数 1175 cm^{-1} 的 C-H 平面形变模．图 13-10-2(b)是对 8CB 液晶在 10 个不同的入射激光波长(氩离子激光器的 454 nm，457 nm，465 nm，472 nm，476 nm, 488 nm, 496 nm, 502 nm, 524 nm，以及氦氖激光器的 633 nm)下测量 N 相(35℃)和 I 相(50℃)温度之间的$\Delta I_R/I_R$ 数据．显然分子间的势引起的电子态变化能够通过分子内的振动效应由拉曼散射间接监视．图 13-10-1 记录的散射强度和频率的变化表明了这样的耦合．这些变化的定量研究需知道相互作用哈密顿量和局域场效应．

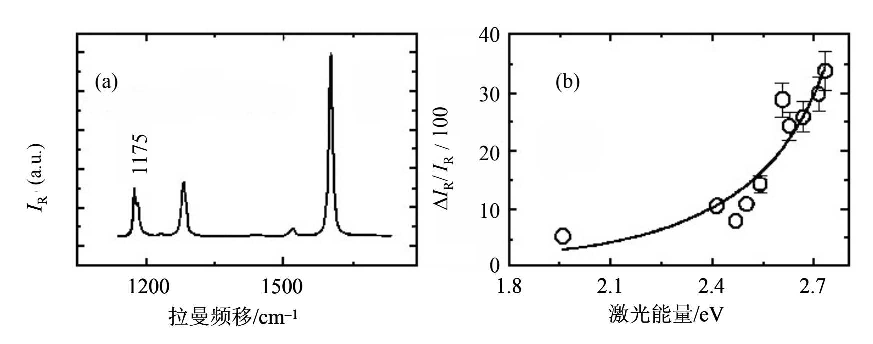


图 13-10-2 (a)8CB 液晶室温拉曼光谱, 1175 cm^{-1} 模是 C-H 平面形变模, (b)在向列相 N 和各向同性相 I 之间 1175 cm^{-1} C-H 平面形变模归一化相对强度和入射激光能量的依赖关系[125].

13.10.2 MBOPDOB 铁电液晶相变和构象变化

1975 年梅耶(Meyer)证实在近晶 C 或者近晶 H 出现偶极有序，这是由光学上活性(或者称手性)的分子构成的，这些相被称为近晶 C*相或者近晶 H*相．而后发现了铁电液晶[127, 128].

一些铁电液晶的基本参量列于表 13-10-1．其中 T_c 是铁电-顺电相变温度，即居里温度, P 是液晶的自发极化(单位: C/m^2)，是在温度 $T_c-T=5$ K 下测量的．θ_0 是液晶铁电相在 $T_c-T=5$ K 下测量的液晶倾角.

表 13-10-1　部分铁电液晶的基本参量

液晶化合物	缩写	T_c/(℃)	P/(C/m^2)	θ_0	P/θ_0/(C/m^2)
D-4-n-hexyloxyphenyl 4′(2-methylbutyl) carboxylate	HOPMBCO	76	-	-	~0
D-4-(2-methylbutoxy)phenyl 4-decyloxybenzoate	MBOPDOB	52	4×10^{-6}[129]	15°[130]	1.5×10^{-5}
L-4-decyloxybenzylidene-4′-amino-2-methylbutylcinnamate	DOBAMBC	90	3×10^{-5}[129, 131]	19°[132]	9×10^{-5}
L-4-hexyloxybenzylidene-4′-amino-2-chloropropylcinnamate	HOBACPC	74	1.5×10^{-4} [129]	10°[133]	8.5×10^{-4}
L-4-hexylocybenzylidene-4′-amino-2-cyanopropylcinnamate	HOBACYPC	-	-	-	2×10^{-3}

铁电液晶 MBOPDOB 属于酯类液晶, 具有化学结构式

$$C_{10}H_{21}—O—(C_6H_4)—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—(C_6H_4)—O—CH_2—\overset{C_2H_5}{\underset{CH_3}{C^*}}—H$$

由于苯环桥接 OH 基团和氧原子之间强的氢键, 而具有较高的稳定性. 上面结构式中以*号标注的 C 原子所显示的不对称位置是引起铁电手性, 即存在铁电近晶 C*相的原因, 通过 C═O 键形成的横向矩产生偶极有序. 该液晶存在四个相: 结晶相(Cry)-近晶 C*(Sm C*)-近晶 A(Sm A)-各向同性相(I). 它们具有如下相变序

$$\text{Cry} \xrightleftharpoons{45.3℃} \text{Sm C}^* \xrightleftharpoons{51.5℃} \text{Sm A} \xrightleftharpoons{63.3℃} \text{I}$$

铁电液晶 MBOPDOB 的低频拉曼光谱的温度效应示于图 13-10-3. 室温下记录了三个低频模 15 cm^{-1}, 49 cm^{-1} 和 93 cm^{-1}(谱线 a). 当温度上升至 45.3℃进入近晶 C*相, 两条 15 cm^{-1} 和 49 cm^{-1} 拉曼谱线强度逐渐降低最后消失. 基团分析模型能够解释它们的温度行为[134]. 在固相液晶分子排列在规则位置, 两个近邻分子是部分重叠的, 由 $C_{10}H_{21}O$—(C_6H_4)—COO 基团引起的振动模 15 cm^{-1} 和 49 cm^{-1} 强烈地受到近邻分子的分子间的相互作用. 这一论点受到如下的实验支持: 当末端基团的长度改变时, 振动模的频率不变. 其相互作用主要受到短程有序的影响. 进入近晶 C*相, 分子长轴彼此平行且与层法线呈θ倾角. 液晶分子可以绕其长轴自由旋转, 因此寻找具有特定相对位置和取向的两个近邻分子的概率远比固体结晶相来得小[135]. 这解释了两条较低频率的谱线进入近晶 C*即消失, 表征了从三维有序变成二维特征振动模的温度行为. 随温度的升高 93 cm^{-1} 拉曼线强度降低, 线宽增宽, 频率降低至 88 cm^{-1}, 最后消失在各向同性相. 模的温度性质是因为 $C_{10}H_{21}O$—(C_6H_4)—COO 基团的 C═O 键形成的横向矩的偶极-偶极相互作用在结晶相较强, 当温度达到近晶 C*相, 液晶分子呈层状分布, 同一层内分子由于能绕

自己的长轴旋转，减弱了偶极-偶极相互作用，因而模频红移至 88 cm^{-1}. 较大的层间距离使得散射强度随之下降. 温度继续上升至近晶 A 相，倾角由最大值降至 0，层间距变得更大，模强度降得更小. 最后在各向同性相，液晶分子可任意地在各个方向运动，分子无序起主导作用，导致该谱线消失.

为研究液晶 Cry-Sm C*相变的性质，图 13-10-4 记录了 15 cm^{-1} 和 49 cm^{-1} 拉曼模升温和降温的积分强度变化情况. 我们清楚地发现升温和降温曲线存在小的热滞($\Delta T\approx4$℃)，说明这一相变属于弱一级相变，与示差扫描量热(DSC)测量的结果吻合[137]. 值得指出当温度由固相穿过近晶 C*，15 cm^{-1} 和 49 cm^{-1} 拉曼模无频移地消失于近晶 C*相，表明 Cry-Sm C*相变不是位移型的，而是属于有序-无序型的. 根据 93 cm^{-1} 拉曼模平滑地通过 Sm C*-Sm A 相变点，自发极化连续地通过该点[138,139]以及 DSC 测量得到的小的 Sm C*-Sm A 相变热[140]，说明 MBOPDOB 铁电液晶的 Sm C*-Sm A 属于二级连续型相变. 实验研究给出的实例说明：大的近晶 A 相温区和小的自发极化(如 MBOPDOB 铁电液晶)，Sm C*-Sm A 相变属于二级连续型；与之相对，小的近晶 A 相温区和大的自发极化(如 A7 液晶)[141]，Sm C*-Sm A 相变属于一级型. Sm A 相的温区范围直接和靠近 Sm C*-Sm A 相变点的 Sm A 相的序参量起伏有关[142]. 理论计算表明，液晶分子倾斜劲度常数的增加驱使 Sm C*-Sm A 相变为一级相变. 实际上分子倾斜劲度常数的增加将稳定 Sm C*相在较高的温度，从而减小了 Sm A 相的温区范围.

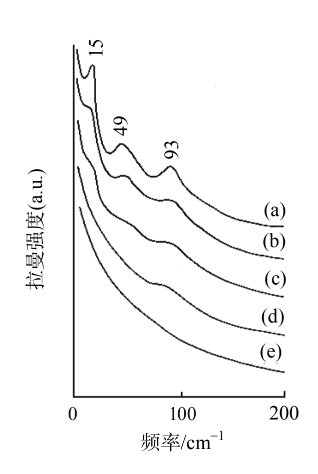


图 13-10-3　MBOPDOB 铁电液晶低频拉曼光谱：(a)室温结晶相，(b)结晶相 38℃，(c)结晶相 45℃，(d)近晶 C*相 45.3℃，(e)各向同性相 64℃[136].

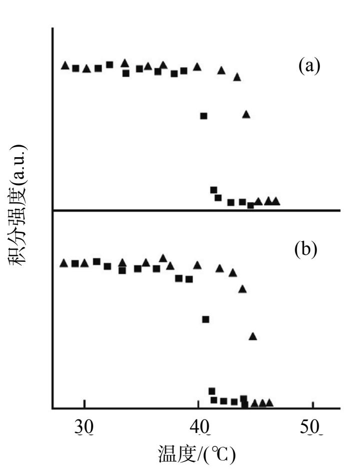


图 13-10-4　MBOPDOB 铁电液晶 (a)15 cm^{-1} 拉曼模，(b)49 cm^{-1} 拉曼模在升温(三角形▲)和降温(正方形■)下的积分强度的温度依赖关系[136].

图 13-10-5 给出了(A)1177cm^{-1}C—O—C 不对称的拉伸模和(B)强的 1708 cm^{-1} C═O 拉伸模随温度的变化情况. 随温度的增加，1177 cm^{-1} 和 1708 cm^{-1} 模的强度

降低, 两条拉曼线消失于结晶-近晶相变点. 而 1166 cm^{-1} 和 1730 cm^{-1} 拉曼线的强度逐渐增加. 这些模的强度的变化是与酯类基团的构象异构体的变化有关. 图 13-10-6 示出了酯类液晶中存在 COO 基团的顺式和反式构象异构体[143~145]. 这些异构体的存在归于电子的去局域化引起 C—O 键的部分双键特性, 这在图 13-10-6(c)和(d)的顺式和反式共振结构予以说明. 1177 cm^{-1} 和 1708 cm^{-1} 属于 *s* 顺式异构体, 1166 cm^{-1} 和 1730 cm^{-1} 属于 *s* 反式异构体. 它们的强度能够用于估计这些异构体顺式和反式的相对比例. 对若干酯类液晶的实验研究表明在结晶相, 顺式所占比例较小[147,148]. 图 13-10-5 所示的拉曼光谱的温度效应说明在结晶-近晶 C^*相变附近, 每个构象异构体的比例发生了急剧的变化. 在结晶相属于 *s* 反式的 1177 cm^{-1} 和 1708 cm^{-1} 拉曼模很强, 而属于顺式的 1730 cm^{-1} 模几乎没有看到, 以及同属于顺式的 1166 cm^{-1} 模只露于 1177 cm^{-1} 拉曼峰的掩肩位置. 说明结晶相以反式构象异构体为主. 随着温度的升高, 顺式构象异构体的比例增加, 反式构象异构体的比例下降, 这反映在 1177 cm^{-1} 和 1708 cm^{-1} 拉曼峰的强度不断降低, 1166 cm^{-1} 和 1730 cm^{-1} 拉曼峰的强度不断提高. 当温度进入近晶 C^*相, 1177 cm^{-1} 和 1708 cm^{-1} 拉曼峰消失, 这时只存在顺式构象异构体. 对近晶 A 和各向同性相拉曼模的温度效应研究得知, 1166 cm^{-1} 和 1730 cm^{-1} 拉曼模仍然存在. 反式构象异构体在结晶相比顺式构象异构体更稳定的原因是由于反式构象异构体的二次电子效应, 而对于顺式构象异构体的 C—O 基团, 不存在 O 原子和中心 C 原子之间的二次电子效应[143~145], 所以与反式构象异构体相比, 顺式构象异构体的 C—O 键更容易扭曲. 这一论点受到线宽参量的支持: 顺式构象异构体的 1730 cm^{-1} 拉曼线在近晶 C^*的线宽等于 20 cm^{-1}, 宽于反式构象异构体的 1708 cm^{-1} 拉曼线在结晶相的线宽. 这样的加宽主要归于在近晶 C^*相的旋转布朗运动, C═O 基团围绕分子长轴具有更大的旋转自由度[149].

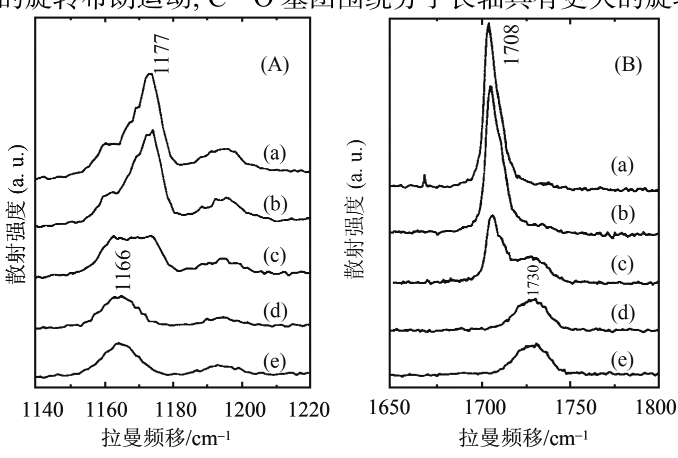


图 13-10-5　MBOPDOB 铁电液晶固体结晶相和近晶 A 相之间振动模的温度关系: (a)21℃, (b)44℃, (c)45℃, (d)46℃, (e)47℃, (A)1166 cm^{-1} 和 1177 cm^{-1} 模之间的强度变化关系, (B) 1708 cm^{-1} 和 1730 cm^{-1} 模之间的强度变化关系[146].

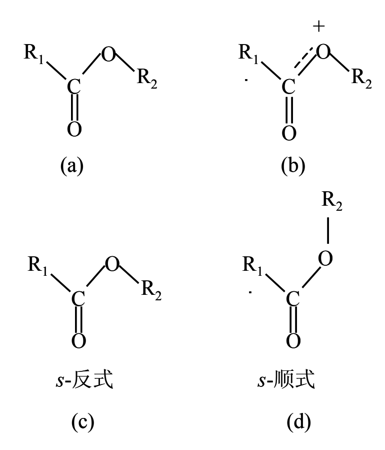


图 13-10-6　COO 基团异构体的构型[(a)和(b)], COO 基团的反式(c)和顺式(d)的共振结构, 其中 “s” 代表单体[146].

铁电近晶 C*相的形成需要具有强的末端侧向偶极. 具有光学活性中心的侧向偶极对整个净的自发极化产生重要的影响[150]. 尽管尚不清楚液晶核心的侧向偶极是否对净极化的数量级产生大的影响, 由于侧向偶极能够相对于不对称的中心自由旋转, 它不会对总的净偶极产生大的贡献, 然而有助于铁电液晶近晶 C*相的形成. 理论计算 *s* 反式和 *s* 顺式的键矩分别为 1.53D 和 3.4D[149], 由此可见 *s* 顺式构象异构体大的偶极矩有利于液晶铁电相的形成.

13.11　液晶聚合物在电场下的弹性光散射和非弹性拉曼散射

各向异性向列凝胶能够由二丙烯酸树脂单体在非反应的向列液晶母体通过紫外光诱导获得, 通过衬底上的平面和均匀锚定确定母体的取向[151]. 由此得到各向异性聚合物网络, 沿液晶指向矢取向, 使液晶分子呈交互排列. 少量的, 约百分之几的聚合物网络致使液晶在电场下产生急剧的变化. 外加一个交流电场出现明显的电源关闭透明态和电源接通散射态的转换. 这样的复合物结构受到人们的广泛研究[152], 其光散射缘由来自液晶开关畴和富集聚合物畴之间的光学衬度[153,154]. 液晶开关特性的研究能够了解电-光转换机制, 对于基于该效应的液晶显示器件光电特性的改进具有重要的意义.

研究液晶取向的电场依赖关系, 运用θ-2θ的弹性散射以及极化拉曼散射比较和讨论锚定畴和液晶开关畴之间的体积比例, 获得拉曼散射, 弹性光散射, 光透射和电场之间的关系. 从而了解向列凝胶的电-光机制.

由 E7 液晶制备的凝胶(氰基联苯和三联苯的混合物, 向列相温区: 10~60.5℃)置于由两个平行玻璃片构成的液晶盒内. 玻璃片上覆盖以铟锡氧化物电极和一层

聚酰亚胺，并用天鹅绒摩擦诱发液晶分子呈平面均匀的排列[155]，在聚酰亚胺表面的液晶分子的方向成为液晶分子的排列参照方向．液晶盒两块玻璃衬底间的距离为 9 μm，在室温下由毛细管充以样品凝胶，然后在紫外光下曝光几个小时．反应结束时，傅里叶变换拉曼光谱仪测量发现有 80%的单体发生了聚合．由于受到衬底的菲涅耳反射的限制，液晶盒的光透射处于 80%~90%范围．

通过极化拉曼谱的测量得知有多少开关液晶分子参与．液晶的氰基(单体中不存在氰基基团)伸缩模的电场效应的研究中，关断态实验室坐标(xyz)系的拉曼强度 I_{zz} 和 I_{yy} 正比于张量元α_{zz}和α_{yy}的平方．其中下标分别是入射场和散射场的偏振方向．当液晶分子开关工作时，实验室坐标系的拉曼极化率张量按分子取向变化：I_{zz} 强度明显下降，而I_{yy}强度则几乎保持不变．图 13-11-1(a)给出了分子坐标系和拉曼实验室坐标系的分子开关简图，$\boldsymbol{E}$ 代表外加电场，图 13-11-1(b)是液晶盒里填以纯的液晶的伸缩模的拉曼强度 I_{zz} 和 I_{yy} 的电场依赖关系．考虑一个双畴系统：液晶分子锚定到聚合物网络并且平行于 z，或者液晶分子开关并且平行于 x，测量的 I_{zz} 强度是锚定的体积分量ϕ_a和开关的体积分量ϕ_s贡献之和．

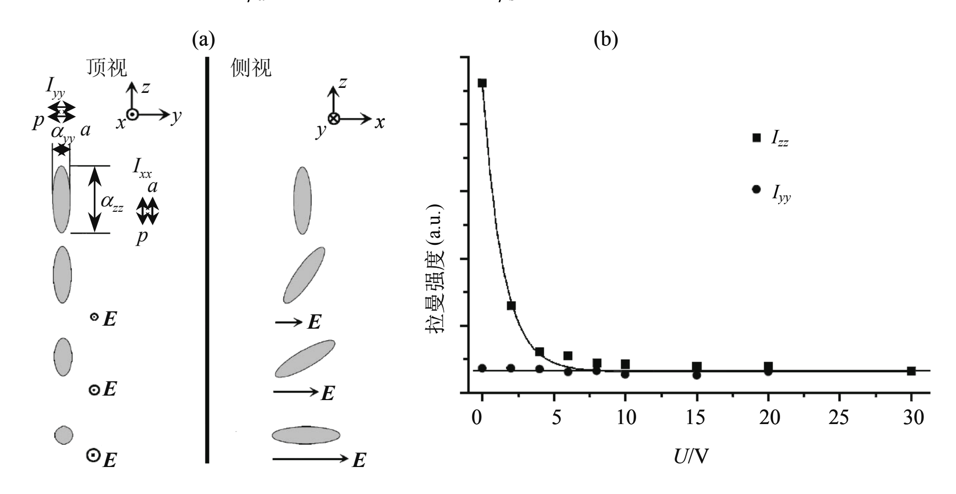


图 13-11-1　(a)分子坐标和拉曼实验室坐标系的分子开关简图，$\boldsymbol{E}$ 代表外加电场，(b)液晶盒里填以纯液晶的拉伸模的拉曼强度 I_{zz} 和 I_{yy} 的电场依赖关系[156].

$$I_{zz}^{\text{gel}}(U) = \phi_s I_{zz}^{\text{LC}}(U) + \phi_a I_{zz}^{\text{gel}}(U=0) \tag{13.11.1}$$

其中上标 gel 和 LC 指分别对凝胶样品和纯液晶样品的测量值．$\phi_a+\phi_s=1$．凝胶的开关行为由单色入射辐射(波长$\lambda=1$)的弹性光散射实验测量．散射光的强度通过菲涅耳反射和角关联束径予以校正．采用θ-2θ的弹性散射设置将散射矢量 $\boldsymbol{q}$ (绝对值 $|\boldsymbol{q}|=4\pi\sin\theta/\lambda$)平行于衬底平面，从而能够研究样品的各向异性．对于不同的散射波矢取向，散射光强度的电场依赖关系有：$\boldsymbol{q}$ 平行于液晶分子排列方向(图 13-11-1(a)

中的 z 方向)，散射强度弱，基本上和电场没有关系；$\boldsymbol{q}$ 垂直于液晶分子排列方向(图 13-11-1(a)中的 y 方向)不加电场时散射强度也弱，但是当电压高于浓度有关的阈值，测量到一个强而宽的扫射峰. 典型的散射图形示于图 13-11-2. 被测量的凝胶是含 0.7%和 2.3%摩尔百分比的单体制备的. 随电压增加，峰的位置稍微连续地移向较大的角度，而散射强度一直增加到浓度有关的电压值，然后减小信号的偏振和散射几何依赖关系，说明样品结构的高度各向异性：沿排列分子方向没有观察到极性起伏，即聚合物畴，锚定液晶和开关液晶平行于液晶分子排列方向排布. 极化垂直于排列方向测量到弱的散射强度表明沿着这一路径折射率没有产生变化. 锚定液晶分子和开关液晶分子保持在分子排列方向和液晶盒法线确定的平面内.

实际上我们处理的是一个凝胶双畴两相系统. 如下的 Porod 不变量表达式可以用来讨论它们的衬度问题

$$Q = \Delta\tilde{\rho}\phi_1\phi_2 = \int_0^\infty q^2 I(\boldsymbol{q})\mathrm{d}\boldsymbol{q} \tag{13.11.2}$$

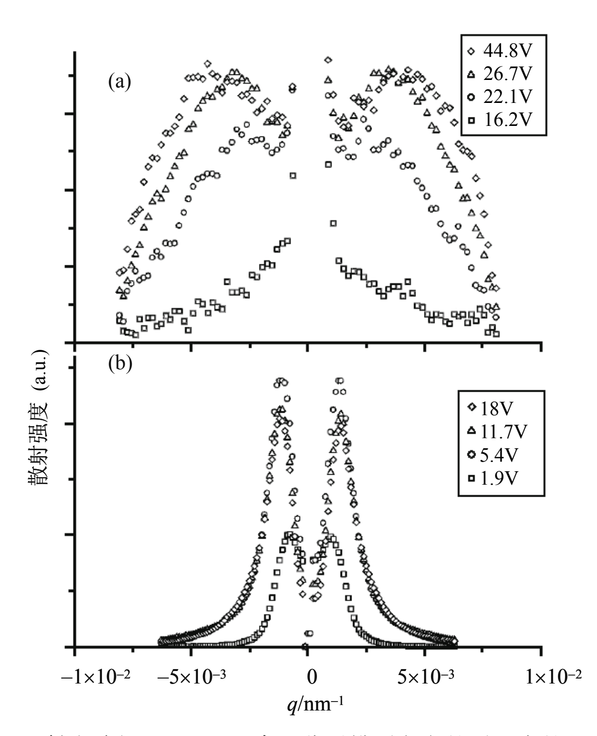


图 13-11-2　入射光波长λ=1μm，垂直于分子排列方向的平面内的θ-2θ散射强度，测量是在不同的电场和偏振平行于分子排列方向下完成的. (a)2.2~2.5 摩尔百分数，(b)0.6~0.7 摩尔百分数[156].

其中$\Delta\tilde{\rho}$是散射衬度，ϕ_1和ϕ_2分别是相1和相2的体积分量．假定凝胶是双畴系统，衬度出现在锚定液晶畴和开关液晶畴之间，和界面分子取向的细节无关，因此和电场无关．方程(13.11.2)能估计锚定液晶和开关液晶的体积分量与电场的依赖关系，散射曲线的散射波矢关系是在大角度外推得到的．由于不知道衬度的绝对值，测量的每组数据相对于每个样品(相应于$\phi_a=\phi_s=0.5$)测量的最大 Q 值进行了校正．因而每个样品的ϕ_a值为

$$\phi_a(1-\phi_a)=Q/4Q_{\max} \tag{13.11.3}$$

图 13-11-3 比较了拉曼散射和弹性光散射估算的锚定的体积分量ϕ_a的电场依赖关系．这两种技术测量的结果吻合得相当好．浓度高的样品的结果差异较大，说明θ-2θ弹性散射技术具有某种限制．对于这个样品散射峰较大，并且扩展到较大的可测量角度．这增加了在大角度下散射波矢q依赖关系，因此对Porod不变量依赖关系的外推不确定性．实验上开关第一个液晶分子对于两者样品发现非零电压阈值．当单体浓度增加时阈值增加，说明开关行为由聚合物界面主宰．对聚合物网络微结构和电-光性质之间的关系进行了研究．在电压较高时相当大体积分量(20%~30%)的液晶被锚定，液晶分子牢固地粘结在聚合物网络上，一些没有反应的液晶分子在液晶清亮温度以上保持有序．

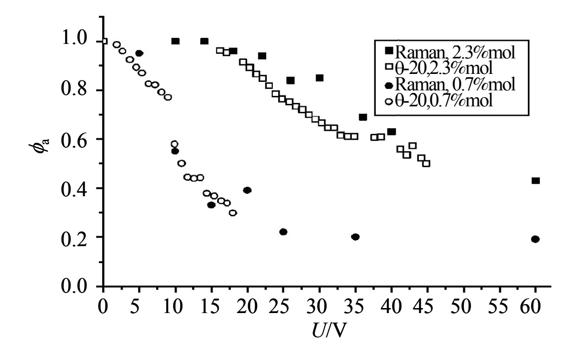


图 13-11-3 液晶锚定聚合物网络体积分数的电场依赖关系，实心方块和实心圆点是拉曼散射测量的结果，空心方块和空心圆点是弹性光散射测量的结果[156]．

参 考 文 献

[1] Blumstein A. Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crystalline Media. ACSD Symposium Series 74, ACS, Washington DC, 1978

[2] De Santis P, Giglio E, Liquori A M, Ripamonti A. J. Polymer Sci A, 1963, 1: 1383

[3] Piseri L, Powell B M, Dolling G. J Chem Phys, 1973, 57: 158

[4] Feldkamp L A, Venkataramans G, King J S. Neutron Inelastic Scattering. Proc Symp Copenhagen, I. A. E. A. Vienna. Vol. 2, 1968

[5] White J W. Structural Studies of Macromolecles by Spectroscopic Methods. Ivin K J. John Wiley, 1976

[6] Takeuchi H, Shimanouchi T, Tasumi M, Vergoten G, Fleury G. Chem Phys Lett, 1974, 28: 449
[7] Olf H G, Fanconi B. J Chem Phys, 1973, 59: 536
[8] Lewis A, Spoonhower J// Chen S H, Yip S. Spectroscopy in Biology and Chemistry. New York: Academic Press, 1974
[9] Momany F A, McHuire R F, Burgess A W, Sheraga H A. J Phys Chem, 1975, 79: 2361
[10] Dows D// Fox D, Labes M M, Weissberger A. Physics and Chemistry of the Organic Solid State. Vol. 1. New York: Wiley-Interscience, 1963
[11] Ciampelli F, Cambini M, Lachi M P. J Polymer Sci C, 1965, 7: 213
[12] Kitajawa T, Miyazawa T. Intern Symp on Macromolecular Chemistry. Tokyo: Kyoto, 1966
[13] Kitajawa T, Miyazawa T. J Chem Phys, 1967, 47: 337
[14] Tubino R, Piseri L, Zerbi G. J Chem Phys, 1972, 56: 1022
[15] Schmid C, Holzl J. J Phys C, 1972, 5: L185
[16] Zerbi G. Fermi Summer School on Lattice Dynamics and Intermolecular Forces. Califano S. Varenna: Pergamon Press, 1975
[17] Rubcic A, Zerbi G. Chem Phys Lett, 1975, 34: 343
[18] Snyder R G, Poore M W. Macromolecules, 1973, 6: 708
[19] Zerbi G, Gussoni M, Ciampelli F. Spectrochim. Acta A, 1967, 23: 301
[20] Berne B, Pecora R. Dynamic Light Scattering. New York: Wiley, 1976
[21] Berne B, Pecora R. Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics. New York: Wiley, 1976
[22] Varga I, et al. J Phys Chem B, 2001, 105: 9071
[23] Galinsky G, Burchard W. Macromolecules, 1996, 29: 1498
[24] Normula S Cooper S. J Phys Chem, 2000, 104: 6963
[25] Zimm B. J Chem Phys, 1948, 16: 1099
[26] Brookhaven Instruments, Inc. Instruction Manual for BI-9000AT Digital Autocorrelator, 1998
[27] Gels and Gelling Processes Discuss. Faraday Soc, 1974, 57
[28] Ngai K L. Adv Colloid Interface Sci, 1996, 64: 1
[29] Ngai K L, Tsang K Y. Phys Rev E, 1999, 60: 4511
[30] Thakur B R, Singh R K, Handa A K. Crit Rev Food Sci Nutr, 1997, 37: 47
[31] Thibault J F, Rinaudo M. Br Polym, 1985, 17: 181; Biopolymers, 1986, 25: 455
[32] Powell D A, Morris E R, Gidley M J, Rees D A. J Mol Biol, 1982, 155: 517
[33] Garnier C, Axelos M A V, Thibault J F. Carbohydr Res, 1993, 240: 219
[34] Berth G, Dautzenberg H, Rother G. Carbohydr Polym, 1994, 25: 177; 25: 187
[35] Cros S, Garnier C, Axelos M A V, Imberty A, Perez S. Biopolymers, 1996, 39: 339
[36] Axelos M A V, Thibault J F, Lefebvre J. Int J Biol Macromol, 1989, 11: 186
[37] Axelos M A V, Kolb M. Phys Rev Lett, 1990, 64: 1457
[38] Axelos M A V. Makromol Chem Macromol Symp, 1990, 39: 323
[39] De Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. NY: Cornell Univ Press, 1979
[40] Nystrom B, Walderhaug H, Hansen F K. J Phys Chem, 1993, 97: 7743
[41] Ngai K L, Rendell R W. J Non-Cryst Solids, 1991, 131~133: 233
[42] Narayanan J, Deotare V W, Bandyopadhyay R, Sood A K. J Colloid and Interface Sci, 2002, 245: 267
[43] Hartschuh R, Ding Y, Roh J H, Kisliuk A, Sokolov A P, Soles C L, Jones R L, Hu T J, Wu W L, Mahorowala A P. J Polymer Sci B, 2004, 42: 1106
[44] Sandercock J R. Phys Rev Lett, 1972, 29: 1735
[45] Hillebrands B, Lee S, Stegeman G I, Cheng H, Potts J E, Nizzoli F. Phys Rev Lett, 1988, 60: 832.
[46] Nizzoli F, Hillebrands B, Lee S, Stegeman G I, Duda G, Wegner G, Knoll W. Phys Rev B, 1989, 40: 3323

[47] Nizzoli F, Sandercock J R. In Dynamical Properties of Solids, Ed by Horton G K, Maradudin A A. Amsterdam: Elsevier, V6, 1990: 281
[48] Hotz R, Kruger J K, Possart W, Tadros-Morgane R. J Phys Condens Matter, 2001, 13: 7953
[49] Forrest J A, Dalnoki-Veress K, Dutcher J R. Phys Rev E, 1998, 58: 6109
[50] Hare D E, Dlott D D. Appl Phys Lett, 1994, 64: 751
[51] Hambir S A, Franken J, Hare D E, Chronister E L, Baer B J, Dlott D D. J Appl Phys, 1997, 81: 2157
[52] Franken J, Hambir S A, Dlott D D. J Appl Phys, 1999, 85: 2068
[53] Sasaki Y, Hamaguchi H. Spectrochim Acta A, 1994, 50: 1475
[54] Pangilinan G I, Gupta Y M. J Phys Chem, 1994, 98: 4522
[55] Asay J R, Shahinpoor M. High-Pressure Shock Compression of Solids. New York: Springer, 1992
[56] Semplak R A. Bell Syst Tech J, 1965, 1658
[57] Koenig J L, Boerio F J. J Chem Phys, 1969, 50: 2823
[58] Wakabayashi K, Nakamura K G, Kondoa K, Yoshida M. Appl Phys Lett, 1999, 75: 947
[59] Fischer D, Lappan U, Hopfe I, Eichhorn K J, Lunkwitz K. Polymer, 1997, 39: 573
[60] Wang C C, Guob Z X, Fua S K, Wub W, Zhu D B. Prog Polym Sci, 2004, 29: 1079
[61] Bahr J L, Yang J P, Kosynkin D V, Bronikowski M J, Smalley R E, Tour J M. J Am Chem Soc, 2001, 123: 6536
[62] Fioretto D, Palmieri L, Socino G, Verdini L. J Non-Cryst Solids, 1994, 172-174: 1130
[63] Fioretto D, Palmieri L, Socino G, Verdini L. Phys Rev B, 1994, 50: 605
[64] Fioretto D, Carlotti G, Palmieri L, Socino G, Verdini L, Livi A. Phys Rev B, 1993, 47: 15286
[65] Fioretto D, Buchenau U, Comez L, Sokolov A, Masciovecchio C, Mermet A, Ruocco G, Sette F, Frick B, Richter D, Verdini L. Phys Rev E, 1999, 59: 4470
[66] Fioretto D, Comez L, Socino G, Verdini L, Corezzi S, Rolla P A. Phys Rev E, 1999, 59: 1899
[67] Keddie J L, Jones R A L, Cory R A. Europhys Lett, 1994, 27: 59
[68] Keddie J L, Jones R A L, Cory R A. Faraday Discuss Chem Soc, 1994, 98: 219
[69] Forrest J A, et al. Mater. Res Soc Symp Proc, 1996, 407: 131
[70] Meyes A M. Macromolecules, 1994, 27: 3114
[71] Rouault Y, et al. Polymer, 1996, 37: 297
[72] Muller M, et al. J Chem Soc Faraday Trans, 1995, 91: 2369
[73] De Gennes P G. Eur Phys J E, 2000, 2: 201
[74] Liem H, Cabanillas-Gonzalez J, Etchegoin P, Bradley D D C. J Phys Condens Matter, 2004, 16: 721
[75] Hatada K. Prog Polym Sci, 1999, 24: 1405
[76] Forrest J A, Dalnoki-Veress K, Dutcher J R. Phys Rev E, 1997, 56: 5705
[77] Fryer D S, Peters R D, Kim E J, Tomaszewiski J E, de Pablo J J, Nealey P F, White C C, Wu W L. Macromolecules, 2001, 34: 5627
[78] Boerio F J, Koenig J L. J Polym Sci, Polym Symp, 1973, 43: 205
[79] Koenig J L. Chem Technol, 1972, 2: 411
[80] Frazer G V, Hendra P J, Cudby M E, Willis H A. J Mater Sci, 1974, 9: 1270
[81] Krimm S, et al. J Polym Sci Polym Phys Ed 1978, 16: 2105
[82] Gall M J, Hendra P J. The Spex Speaker, 1971, 16: 1
[83] Willis H A. Molecular Spectroscopy. West A. New York: Heyden, 1977
[84] Lu C S, Koenig J L. Am Chem Soc Div Org Coat Plast Chem Pap, 1972, 32: 112
[85] Evans R A, Hallam H E. Polymer, 1976, 17: 838
[86] Shishoo R, Lundell M. J Polym Sci Polym Chem, Ed 1976, 14: 2535
[87] Reinitzer F. Monatshefte fur Chemie, 1888, 9: 421
[88] Lehmann O Z. Physik Chem, 1889, 4: 462
[89] Yoon Y, Ho R M, Li F M, Leland M E, Park J Y, Cheng S Z D, Percec V, Chu P. Prog Polym Sci, 1997, 22: 765

[90] Gray G W, Good J W G. Smectic Liquid Crystals. London: Leonard Hill, 1984
[91] Pershan P S. Structure of Liquid Crystal Phases. NJ: World Scientific, 1988
[92] Schenk R. Kristallinische Flussigkeiten und Flussige Kristalle. Leipzig: Engelmann, 1905
[93] Friedel G. Ann Phys Paris, 1922, 18: 273
[94] De Gennes P G. The Physics of Liquid Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1974
[95] De Gennes P G, Prost J. The Physics of Liquid Crystals. 2nd Ed, Oxford: Clarendon Press, 1995
[96] Chandrasekhar S, Ranganath G S. Adv Phys, 1986, 35: 507
[97] Leadbetter A J. Thermtropic Liquid Crystals, in Gray G W, Ed. , Chichester, Wiley, 1987
[98] 谢毓章. 液晶物理学. 北京: 科学出版社, 1988
[99] Khoo I C. Liquid Crystals, Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena. New York: Wiley Interscience, 1995
[100] De Gennes P G. Mol Cryst Liq Cryst, 1973, 21: 49
[101] Halperin B I, Nelson D R. Phys Rev Lett, 1978, 51: 2386
[102] Pindak R, Moncton D E, Davey S C, Goodby J W. Phys Rev Lett, 1981, 46: 1135
[103] Birgenau R J, Litster J D. J Phys Lett (Paris), 1978, 39: 399
[104] Moussa F, Benattar J J, Williams C. Mol Cryst Liq Cryst, 1983, 99: 145
[105] Brock J D, Aharony A, Birgeneau R J, Evans-Lutterodt K W, Litster J D, Horn P M, Stephenson G B, Tajbaksh A R. Phys Rev Lett, 1986, 57: 98
[106] Flack J H, Crooker P P, Johnson D L, Long S. Liquid Crystals and Ordered Fluids. in Griffin A C, Johnson J F. New York: Plenum Press, 1984
[107] Thoen J. Phys Rev A, 1988, 37: 1754
[108] Kitzerrow H S. Mol Cryst Liq Cryst, 1991, 202: 51
[109] Gilli J M, Kamaye M, Sixou P. Mol Cryst Liq Cryst, 1991, 199: 79
[110] Cladis P E. Phys Rev Lett, 1975, 35: 48
[111] Hardouin F, Sigaud G, Achard M F, Gasparoax H. Solid State Communs, 1979, 30: 265
[112] Hardouin F, Levelut A M, Achard M F, Sigaud G. J Chem Phys, 1983, 80: 53
[113] Sun Z M, Zhang X, Feng D. Erouphys Lett, 1990, 11: 415
[114] Sigaud G, Achard M F, Hardouin F, Gaspraux H. J Phys (Paris) Colloq C3, 1979, 40: 356
[115] Garland C. Geometry and Thermodynamics. Toledano J C. New York: Plenum Press, 1990
[116] Rantna B R, Shashidhar R, Raja V N. Phys Rev Lett, 1985, 55: 1476
[117] Fuh A Y G, Sheu C R, Huang C Y, Tzen B W, Lin G L, Ko T C, Hwang J S. Chin J Phys, 1995, 33: 547
[118] Maier W, Saupe A, Z Naturforsch A, 1958, 13: 564
[119] Davies A N, Jones W J, Price A H. J Raman Spectrosc, 1994, 25: 521
[120] Jen S, Clark N B, Pershan P S, Priestley E B. J Chem Phys, 1977, 66: 4635
[121] Jones W J, Thomas D K, Thomas D W, Williams G. J Mol Structure, 2002, 614: 75
[122] Date R W, Imrie C T, Luckhurst G R, Seddon J M. Liq Cryst, 1992, 12: 203
[123] Simova P, Kirov N, Fontana M P, Ratajczak H. Atlas of Vibrational Spectra of Liquid Crystals. Singapore: World Scientific, 1988
[124] Khoo I C, Wu S T. Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals. London: World Scientific, 1993
[125] Etchegoin P, Seddon J M. Liquid Crystals, 2001, 28: 811
[126] Cardona M. Light Scattering in Solids II. Berlin: Springer, 1982: 19
[127] Meyer R B, Liebert L, Strezelecki L, Keller P. J Phys Lett, 1975, 36: L69
[128] Meyer R B. Mol Cryst Liq Cryst 1977, 40: 33
[129] Beresnev L A, Blinov L M. Ferroelectrics, 1981, 33: 129
[130] Ostrovskii B I, Rabinovich A Z, Sonin A S, Sorkin E L. Ferroelectrics, 1980, 24: 309
[131] Blinov L M, Beresnev L A, Shtykov N M, Elashvili Z M. J Phys, 1979, 40: Colloq C3-209

[132] Ostrovskii B I, Rabinovich A Z, Sonin A S, Strukov B A, Chernova N I. JETP, 1977, 25: 70
[133] Martinot-Largarde P. J Phys, 1976, 37: Colloq C3-129
[134] Meier G, Saupe A. Mol Crys, 1966, 1: 515
[135] Gray G W. Molecular Structure and the properties of Liquid Crystals. New York: Academic Press, 1962
[136] Yin Z, Zhang P, Chen Q, Zhang M S. Ferroelectrics, 1995, 168: 139
[137] 张明生, 尹真, 陈强, 戴庆平. 自然科学进展, 1994, 4: 803
[138] Ostrovskii B I, et al. Ferroelectrics, 1980, 24: 309
[139] Loseva M V, et al. JETP Lett, 1978, 28: 374
[140] Yin Z, Zhang M S. Chin Phys Lett, 1993, 10: 673
[141] Liu H Y, Huang C C, Bahr Ch, Heppke G. Phys Rev Lett, 1988, 61: 345
[142] Huang C C, Lien S C. Phys Rev A, 1985, 31: 2621
[143] Deslongchamps P. Heterocycles, 1977, 7: 1271
[144] Beaulieu N, Deslongchamps P. Can J Chem, 1980, 58: 164
[145] Deslongchamps P, Beaulieu N, Chenevert R, Dickinson A. Can J Chem, 1980, 58: 1051
[146] He L, Yin Z, Zhang M S, Shen Z X, Chen H F. Appl Spectroscopy, 1998, 52: 847
[147] Karpovich J. J Chem Phys, 1954, 22: 1767
[148] Barley J, North A M. Trans Faraday Soc, 1968, 64: 1499
[149] Susbchinskii M M. Raman Spectra of Molecules and Crystals. New York: Academic Press, 1972: 95
[150] Beresnev L A, Blinov L M, Purvanestskas G V. JETP Lett, 1980, 31: 34
[151] Liquid Crystals in Complex Geometries. Crawford G P, Zumer S. London: Taylor and Francis, 1996
[152] Hikmet R A M. Liquid Crystals in Complex Geometries. Crawford G P, Zumer S. London: Taylor and Francis, 1996, Chap 3
[153] Hikmet R A M, Boots H M J. Phys Rev E, 1995, 51: 5824
[154] Crawford G P, Scharkowski A, Fung Y K, Doane J W, Zumer S. Phys Rev E, 1995, 52: 1273
[155] Cognard J. Mol Cryst Liq Cryst (Suppl Ser), 1982, 1: 5
[156] Gautier P, Brunet M, Grupp J, Sauvajol J L, Anglaret E. Phys Rev E, 2000, 62: 7528
[157] Xue G. Fourier Transform Raman Spectroscopy and Its Application for the Analysis of Polymeric Materials, Prog polym Sci, 1997, 22: 313
[158] 薛奇, 陆云. FT 拉曼光谱在高分子结构研究中的应用. 光散射学报, 1998, 10: 158

第 14 章　小颗粒、薄膜和一维纳米结构材料的光散射

本章介绍小颗粒、薄膜和一维纳米结构材料的光散射. 首先讨论杂质, 缺陷和包裹体的晶格振动和拉曼光谱, 涉及缺陷引起的局域模, 间隙模, 共振模以及掺杂有关的质量亏损效应和应力效应, 对代表性的道森包裹体和柯石英包裹体的拉曼光谱予以指认; 在比较碳和石墨拉曼光谱的基础上对 C_{60} 的晶格振动和拉曼光谱进行了研究, 包括孤立 C_{60} 分子 46 个正则振动模, C_{60} 拉曼散射的二级对称性和二级拉曼散射, C_{60} 分子膜的 FT 拉曼光谱和表面增强拉曼光谱; 介绍多壁碳纳米管和单壁碳纳米管的结构特性, 声子特性和相关性质, 对径向呼吸(RBM)模, 无序诱发 D 模和正切伸缩振动引起的高频 G 带模以及 B 掺杂对碳纳米管拉曼谱的影响进行讨论; 论述了纳米晶的尺寸效应和声子限制效应, 包括纳米晶的声子限制模型和经验公式, TiO_2 纳米晶声子限制效应和相变的尺寸效应, CeO_2 纳米晶的不均匀应变效应和 $PbTiO_3$ 超细纳米晶相变的尺寸效应和铁电性弱化; 研究薄膜的尺寸、应力和电场效应, 包括 $PbTiO_3$ 薄膜的声子软化硬化和应力效应, KNO_3 膜的铁电相的有限尺寸效应, $SrTiO_3$ 薄膜应变诱发的一级拉曼谱和电场诱发的软模硬化效应; 磁性膜, 多层膜和铁磁线阵列布里渊散射, 包括磁性薄膜中静磁体模, 表面模和自旋波的色散, 磁性膜多层膜铁磁线阵列自旋波激发布里渊光谱; 最后讨论了一维纳米结构, 纳米线, 纳米管和纳米棒的声子和光谱学特性, 包括 SnO_2 纳米线的拉曼声子谱和光致发光谱, $PbTiO_3$ 纳米棒的结构特性, 声子软化和铁电弱化特性, 以及 BN 和 C 掺杂 BN 纳米管的拉曼光谱和时间分辨发光光谱. 有关本章的评述论文和专著见参考文献[12], [20]~[26], [102], [116], [129], [135], [140], [141], [146], [162], [166], [182], [210], [232], [236]~[243].

14.1　杂质、缺陷和包裹体的晶格振动

14.1.1　局域模

杂质和缺陷引入晶体, 晶格振动模发生改变. 如果杂质原子的质量比基体原子的质量轻, 如图 14-1-1(a)所示, 杂质原子和周围原子发生强烈耦合, 在非微扰晶体的晶格振动频率以外出现线型明锐的局域振动模. 除了几个模以外, 大多数的模属于非局域性的.非局域模是远离缺陷, 像理想晶格中的驻波一样. 靠近缺陷, 它受到严重微扰, 其程度与两种原子的质量比有关. 局域模靠近缺陷处振幅较大, 随着离开缺陷的距离加大很快消失. 当掺杂原子极其轻时, 局域模就是单个杂质

原子的振动，整个晶体则保持刚性. 局域模和晶格声子的非谐耦合引起局域模线宽和峰位的变化，并显示温度依赖关系.

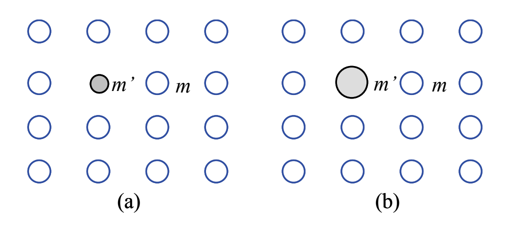


图 14-1-1　掺杂原子体系示意图: (a)杂质原子的质量小于基体原子质量($m'<m$), (b)杂质原子的质量大于基体原子质量($m'>m$).

14.1.2　质量亏损效应

在谐近似下原子的振幅满足如下方程:

$$\sum A_{r-r'}^{nx} U^{n'x}(\boldsymbol{r}') = m_n \omega^2 U^{nx}(\boldsymbol{r}) \tag{14.1.1}$$

其中 $A_{r-r'}^{nx}$ 是相互作用系数，m_n 是第 n 个原胞的原子质量，$\boldsymbol{r}$ 是位矢，ω 是矢振动频率. 方程(14.1.1)的解是平面波，具有 $3s$ 个振动频率(s 是原胞中的原子数)，其中 3 支声学支，$3s-3$ 支光学支.

栗弗席兹[1, 2]研究了实际晶体的杂质有关的晶格动力学问题. 考虑杂质原子的质量 m' 和基体原子的质量 m 之间的差异，在掺杂引起的微扰晶体系统，振动方程可以表示为

$$[L - z(1 - \varepsilon\overline{\Delta})]U(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{14.1.2}$$

其中 $\varepsilon = \dfrac{m - m'}{m}$ 是质量亏损系数，$z = \omega^2$，L 是非微扰算子.

由杂质引起的一维振动频率方程

$$\varepsilon z \int \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{z - \omega^2(k)} - 1 = 0 \tag{14.1.3}$$

方程(14.1.3)可以求出临界质量亏损系数 ε_c. 杂质引起的局域微扰使得在晶体中传播的波受到散射，因而在非微扰晶格的频谱外出现分立谱线. 如果杂质原子的质量小于基体原子的质量，则在离开连续谱的高频区出现局域模.

图 14-1-2 给出了单原子线性链模频与质量亏损系数 ε ($=1-m'/m$)之间的依赖关系. 由图可知，当杂质原子的质量小于基体原子质量时，在光学支的顶部出现一个分立的频谱，这就是局域模. 图 14-1-3 示出的 V 掺杂 YBaCuO 超导体中拉曼散

射测量得到的 810 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 局域模[3]，根据非理想晶格的栗弗席兹理论由于 V 的质量小于基体 Cu 的质量($m_V < m_{Cu}$), V 原子与邻近基体 Cu 原子的强烈互作用，在未掺杂的 YBaCuO 超导体的晶格振动谱上出现了附加的具有陡峭的线型的局域模. 寻找该局域分立能级的本征方程具有有限的维度，最高的分立频率的数目不超过微扰算子的级数. 多元 YBaCuVO 体系具有准两维性质，因而存在两个分立能级，即两个局域模，这一结果和拉曼散射的测量结果(图 14-1-3)吻合得很好.

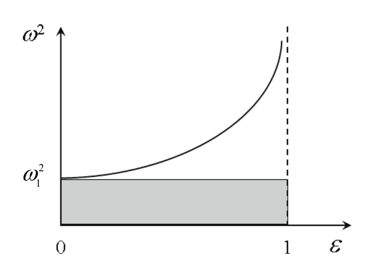


图 14-1-2　单原子线性链模频和质量亏损系数的关系, m，m'：基体，杂质原子质量[4].

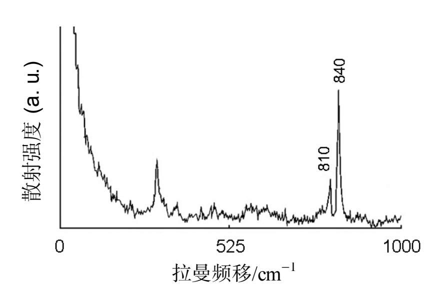


图 14-1-3　$YBa_2Cu_{3-x}V_xO$ 超导体($x = 0.3$)时 810 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 局域模[3].

14.1.3　共振模

如图 14-1-1(b)所示，当掺杂原子的质量重于基体原子的质量 $m'>m$，杂质原子和周围较轻的基体原子发生的弱耦合使两类原子产生同向振动. 当晶体振动的频率增加时，基体原子振动很快，重的杂质原子跟不上它的振动而出现滞后现象，引起 180°相位差. 当同相位振动转变到反相位振动时，产生了共振模. 共振模的振幅接近缺陷处是增强的，但这些模可以透过晶格，离开缺陷距离较远时很类似于理想晶格的振动模. 和局域模不一样，共振模不是真正的正则模，而是集体振动模，是所有非微扰模的叠加. 其频率范围处在非微扰晶格中正则模容许的振动范围，以连续谱的形式衰减. 所以共振模有一定的寿命，它可以从晶格取得能量，即非局域的共振模与整个晶格的运动紧密相关. 在 Nb 掺杂 YBaCuO 超导体，由于 Nb 的质量大于基体 Cu 原子质量 $m_{Nb}>m_{Cu}$，产生了宽的共振模[5]. 这种模可以由各种类型的缺陷激活，而不出现任何的局域模.

14.1.4　间隙模和带模

如果在晶体中(如碱卤晶体 CsF，LiH)存在光学支和声学支的间隙，对于较重的杂质，振动模被迫从声学支的底部推向间隙；对于较轻的杂质，振动模被迫从声学支的顶部推向间隙. 这种情况下，晶体以间隙模振动. 这些模可以为所有类

型的缺陷所激活，引起局域的激发，给出明锐的谱线．间隙模的振幅随着离开杂质的距离以比指数速度更快的速度急剧地减小．

图 14-1-4 给出了双原子线性链的模频与质量亏损之间的依赖关系．其中下部阴影表示声学支，上部阴影表示光学支．当杂质原子的质量重于基体原子质量($m_1>m_2$)时，图中 A 支模被迫从光学支的底部推向了声学支和光学支之间的间隙；当杂质原子的质量轻于基体原子质量($m_1< m_2$)时，图中 B 支模被迫从声学支的顶部推向了声学支和光学支的间隙．图中高频区域出现的谱线 C 为共振模，谱线 D 是局域模．

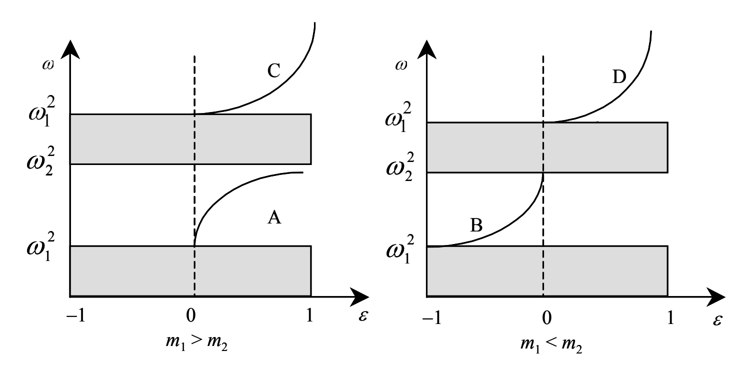


图 14-1-4 双原子线性链的模频和质量亏损系数ε(=1−m'/m)的依赖关系．左图 杂质原子质量大于基体原子质量($m_1>m_2$)；右图 杂质原子质量小于基体原子质量($m_1<m_2$)．A 和 B 表示间隙模[4].

14.1.5 掺杂的应力效应

GaN 的 E_2 模是一个非极性振动模，它能够通过频移测量 GaN 膜所受的双轴压应力．实验发现压力下的频移为 4.2 cm^{-1}，6.2 cm^{-1} 和 7.7 cm^{-1}/Gpa[6~8]．图 14-1-5(a) 示出 Si, C 和 Mg 不同掺杂浓度下 GaN 的 E_2 模的变化情况．可以看出当掺杂浓度小于 10^{19} 时，E_2 模的频率处于 567~568 cm^{-1} 之间，当 Mg 掺杂的浓度超过 10^{19} 时，E_2 模出现了硬化效应．这归于掺杂原子的尺寸对应变的作用．所产生的应变可以由下式求得[6]

$$e = \frac{c - c_0}{c_0} = \frac{[1-(r_{\mathrm{Mg}}/r_{\mathrm{Ga}})^3]\cdot C}{3N} \tag{14.1.4}$$

这里 c 和 c_0 是应变和未应变晶格常量，N 是基体晶格位置数，r_{Mg} (= 0.14 nm)和 r_{Ga} (= 0.126 nm)分别是掺杂原子和基体原子半径，C 是掺杂浓度．

双轴应力由下式求得

$$P = e \cdot \frac{Y}{\sigma} \tag{14.1.5}$$

其中 Y 是体弹性模量, σ 是泊松比.

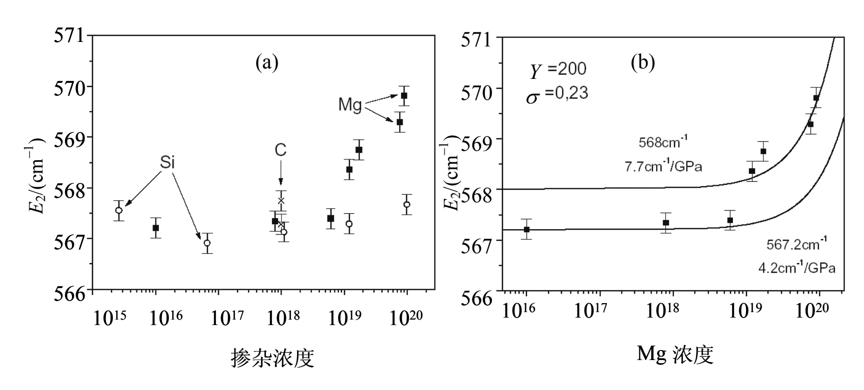


图 14-1-5　(a)不同掺杂浓度下的 E_2 模, (b)不同 Mg 掺杂浓度下的 E_2 模(体弹性模量 Y, 泊松比 σ 的数值取自文献[6], 曲线是拟合方程(14.1.4)和(14.1.5)的结果[9].

图 14-1-5(b)给出了不同的 Mg 掺杂浓度的情况下 E_2 模的变化. 图中给出了实验测量的数据, 以及不同的无应变下的 E_2 模频率和不同应力下的频移 $\Delta\omega(E_2)/\Delta P$, 拟合方程(14.1.4)和(14.1.5)的曲线与实验结果吻合得相当好.

14.1.6　道森包裹体的拉曼光谱

以加拿大地质学家道森(J. W. Dawson)的名字命名的道森石($NaAl(CO_3)(OH)_2$)是铝硅酸盐存在碳酸钙/双碳酸钙溶液时分解形成的矿物, 它是石英中的流体包裹体. 图 14-1-6 示出该包裹体的光学显微镜照片. 道森石具有重要的应用: 在工业上用作铝源, 在药物业上用作抗酸剂.

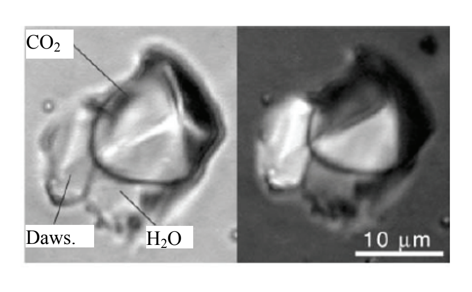


图 14-1-6　富 CO_2 道森石包裹体平面偏振光(左图)和交叉偏振光(右图)光学显微照片[10].

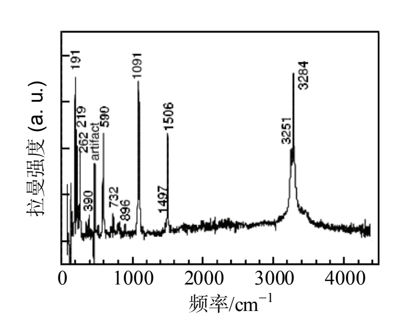


图 14-1-7　道森石包裹体的拉曼光谱[10].

道森石属于正交结构(空间群为 *Imam*)，由畸变的 $AlO_2(OH)_4$ 和 $NaO_4(OH)_2$ 八面体及其 CO_3 基团构成的[11]. 由于这种矿物稀少，尺寸小(小于 20μm)，又具有脆性，X 射线衍射技术很难对其检测分析. 它的非多色透明性和优异的双折射性能: $\delta = 0.127$, $n_\alpha = 1.462$, $n_\beta = 1.537$, $n_\gamma = 1.589$[12]，光学方法，尤其是微区拉曼技术适合对其进行测量研究. 图 14-1-7 是道森石包裹体的微区拉曼光谱. 表 14-1-1 列出了自然地道森石包裹体和合成、参考样品的包裹体的拉曼振动模并对它们进行了指认[10].

表 14-1-1　Tin 山伟晶岩中道森包裹体的拉曼模/cm^{-1}

道森包裹体	参考样品	合成样品	振动归属	道森包裹体	参考样品	合成样品	振动归属
3284	3283	3289		590	590	590	
3251	3252	3256	OH	519	519	524	
1506	1506	1510		390	389	389	
1091	1091	1092		262	261	265	晶格振动
896	897	–	C-O	219	219	225	
–	824	822		191	191	193	
–	–	755		151	152	155	
732	731	732		–	–	73	

14.1.7　石英包裹体的拉曼光谱

微区拉曼技术在快速可靠地测量分析岩石样品中包裹物方面具有独到的优点. 例如可以原位非破坏性测量 SiO_2 小晶粒样品中由于高压形成的柯石英包裹物，确定柯石英包裹物中存在亚微米尺度的α相石英小晶粒. 图 14-1-8 给出了该包裹物的拉曼光谱[13]. 521 cm^{-1} 的拉曼峰是 Si 的特征拉曼峰, 128 cm^{-1}, 466 cm^{-1} 是α相石英的特征峰, 205 cm^{-1} 是α相石英和柯石英的拉曼振动模.

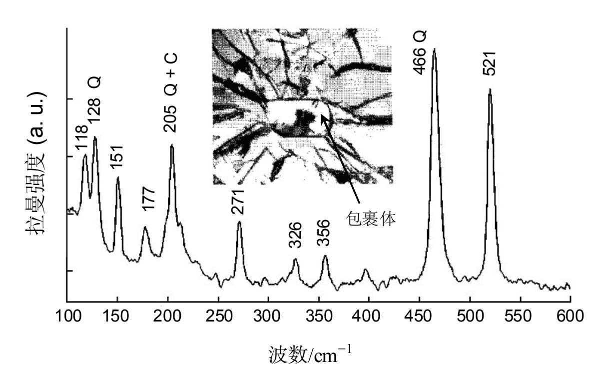


图 14-1-8　亚微米石英小晶粒中柯石英包裹体的拉曼光谱，Q-石英晶体特征峰，C-柯石英特征峰，521 cm^{-1} 是 Si 的特征峰[13].

14.2　C_{60}的晶格振动和拉曼光谱

14.2.1　碳和石墨的拉曼光谱

工业用煤具有不同的含碳量，拉曼光谱能够分析它的不同碳含量，是鉴定煤的质量的重要探针．图 14-2-1 给出了不同含碳量煤的拉曼光谱：(a)褐煤(含碳 74.2%)，(b)高挥发性煤(含碳 83.1%)，(c)低挥发性煤(含碳 90%)，(d)无烟煤(含碳 94.2%)，(e)高取向热解石墨的拉曼光谱．曲线(d)中所标注的峰位在 1580 cm^{-1} 的 G 峰是石墨的特征峰．比较 G 峰的频率和线宽在不同碳含量下(曲线(a)~(e))的变化，发现随着碳含量的下降，G 峰的频率向高频方向移动．当到达碳含量最低的褐煤情形时，G 峰频率增加到 1635 cm^{-1}，G 峰的线宽也明显地从石墨的约 30 cm^{-1} 增加到约 77 cm^{-1}.另一个特征峰是标注在曲线(d)上处于 1348 cm^{-1} 的 D 峰，这和纳米石墨的 D 带频率 1345 cm^{-1} 非常接近，它是石墨无序诱发的振动模．相应于布里渊区 K 点的光学声子．在后面的章节我们将讨论单壁碳纳米管中也出现的 D 带振动模．

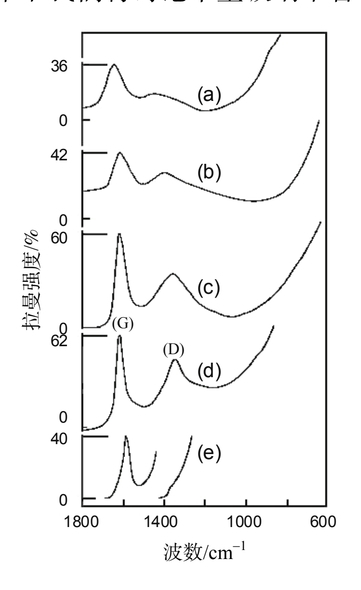


图 14-2-1　不同等级煤的拉曼光谱[14].

14.2.2　C_{60}的晶格振动和声子特性

自从稳定的 C_{60} 簇发现并解释为类似于足球形状的笼式结构以来，开始了富勒烯的研究时代[15]. 20 世纪 90 年代富勒烯研究的热潮归于发展了一套技术可以大量制备富勒烯材料[16]．随后对它的结构，电子和振动特性进行了深入研究．掺杂富勒烯材料成为具有中等 T_c温度的超导体[17]. 1991 年出现了一种新奇结构形式的

碳纳米管[18]. 由于众多重要的性质(兼有石墨和富勒烯的性质)以及富有前景的应用, 它已成为人们研究的热门课题. C_{60} 分子由于受到光激发[19], 以及其他的影响引起的多型, 构成不少新型结构, 例如 4 度, 3 度配位的碳原子[20]. 有关评述见文献[21]~[26].

在平衡构型下, 一个孤立的各向同性的 C_{60} 分子具有高的对称性, 对正则模位移图形施加大的约束. 所有 60 个位置都是等效对称的. 其点群是所有的二十面体群 I_h, 包含 120 个操作, 其中 60 个来自正规二十面体的本征对称操作, 另外 60 个来自每个本征操作反演的结果. 模位移图形是 I_h 不可约表象的基函数. 也就是说, 它们在一个对称操作 r 下进行下列变换:

$$R\chi(n,i)=\sum_{j=1}^{l_n}\Gamma_{ji}^{n}(r)\chi(n,j) \tag{14.2.1}$$

其中 R 为 $3N\times 3N$ 矩阵, 对称操作 r 的位形空间型式; $\Gamma^n(r)$表示具有 l_n 维的相应的不可约表示矩阵; 模的标号(f)分裂为(n, i), 其中 n 代表不可约表示, i 代表该表象的对应表示. 由于C_{60}具有反演对称性, 位移图形在反演下是不变的, 称作偶模, 或者在反演下改变符号, 称作奇模. I_h有 10 个不可约表象. 通过约化由每个原子三

表 14-2-1 孤立 C_{60} 分子 46 个正则模频率/cm^{-1}

振动模	频率	振动模	频率	振动模	频率	振动模	频率
$H_g(1)$	272	$T_{1u}(2)$	575	$G_u(4)$	961	$H_u(6)$	1344
$T_{3u}(1)$	342	$H_u(3)$	668	$T_{3u}(3)$	973	$T_{3g}(4)$	1345
$G_u(1)$	353	$H_g(3)$	709	A_u	984	$G_u(6)$	1422
$H_u(1)$	403	$G_g(3)$	736	$G_g(4)$	1079	$H_g(7)$	1425
$H_g(2)$	433	$H_u(4)$	743	$H_g(5)$	1099	$T_{1u}(4)$	1429
$G_g(1)$	485	$T_{3u}(2)$	753	$T_{1u}(3)$	1182	$A_g(2)$	1470
$A_g(1)$	496	$T_{3g}(2)$	756	$T_{3u}(4)$	1205	$G_g(6)$	1482
$T_{1u}(1)$	526	$G_u(2)$	764	$H_u(5)$	1223	$T_{3u}(5)$	1525
$H_u(2)$	534	$H_g(4)$	772	$H_g(6)$	1252	$H_u(7)$	1567
$T_{3g}(1)$	553	$G_u(3)$	776	$T_{1g}(3)$	1289	$H_g(8)$	1575
$G_g(2)$	567	$T_{3g}(3)$	796	$G_u(5)$	1309		
$T_{1g}(1)$	568	$T_{1g}(2)$	831	$G_g(5)$	1310		

个正交单位矢量形成的基，产生 180 维表象，可以预计模的对称类型. C_{60} 一共具有如下的不可约表象：$2(A_g)$，$1(A_u)$，$4(T_{1g})$，$5(T_{1u})$，$4(T_{3g})$，$5(T_{3u})$，$6(G_g)$，$6(G_u)$，$8(H_g)$和 $7(H_u)$. 关于 C_{60} 二十面体群及其在谐振动方面的应用，可参阅文献[27]. 上面出现的不可约表象的形式 A, T, G, H 分别表示一维，三维，四维和五维，下标 g 和 u 分别表示偶模和奇模，这些我们均在第 3 章中予以介绍. 6 个相应于刚性平移和转动的零频模分别解释 T_{1u} 和 T_{1g} 的出现. 考虑余下的不可约表象，在 174 个振动模中只有 46 个模显示了清晰的振动频率. 表 14-2-1 列出了孤立 C_{60} 分子 46 个正则模及其频率. 表中 10 个一级拉曼活性模是 $H_g(1)$, $H_g(2)$, $H_g(3)$, $H_g(4)$, $H_g(5)$, $H_g(6)$, $H_g(7)$, $H_g(8)$, $A_g(1)$, $A_g(2)$, 4 个一级红外活性模是 $T_{1u}(1)$, $T_{1u}(2)$, $T_{1u}(3)$, $T_{1u}(4)$.

纯 C_{60} 总的可能的结合模对称类型综述于表 14-2-2[28]. 其中 R 和 I 分别表示拉曼允许和红外允许的振动模.

表 14-2-2　C_{60} 的非共振拉曼散射和红外吸收的二级对称性

偶	对	称	模			奇	对	称	模	
	A_g	T_{1g}	T_{3g}	G_g	H_g	A_u	T_{1u}	T_{3u}	G_u	H_u
A_g	R				R		I			
T_{1g}		R	R	R	R	I	I			I
T_{3g}		R	R	R	R				I	I
G_g		R	R	R	R			I	I	I
H_g	R	R	R	R	R		I	I	I	I
A_u		I				R				R
T_{1u}	I	I			I		R	R	R	R
T_{3u}				I	I		R	R	R	R
G_u			I	I	I		R	R	R	R
H_u		I	I	I	I	R	R	R	R	R

图 14-2-2 示出傅里叶拉曼光谱仪测量 C_{60} 膜的拉曼光谱[29]. 激光的波长等于 1064 nm. 图上标出 a-j 是测量出来的 10 个一级拉曼峰. 对照表 14-2-2，这些峰相应于 $H_g(1)$ (272 cm^{-1})，$H_g(2)$ (433 cm^{-1})，$A_g(1)$ (496 cm^{-1})，$H_g(3)$ (709 cm^{-1})，$H_g(4)$ (772 cm^{-1})， $H_g(5)$ (1099 cm^{-1})， $H_g(6)$ (1252 cm^{-1})， $H_g(7)$ (1425 cm^{-1})， $A_g(2)$ (1470 cm^{-1})，$H_g(8)$ (1575 cm^{-1}). 从频率上对照有四个*号表示的拉曼峰，属于 $G_u(1)$

(353 cm^{-1}), T_{1u}(1) (526 cm^{-1}), T_{1u}(2) (575 cm^{-1})和 H_u(3) (668 cm^{-1}). 这些模原来是拉曼不活性的，由于某种缺陷引起拉曼选择定则弛豫而变成拉曼活性. C_{60}除了有 10 个一级拉曼谱峰外，250~3400 cm^{-1} 之间的二级拉曼峰研究发现在 343 cm^{-1} 至 3385 cm^{-1}之间具有 90 个较弱的二级拉曼散射峰[30]. 对生长在 Au 和 Si 衬底上的 C_{60}膜测量了拉曼谱，记录了 16 个弱峰. 其中三个是哑模，其余的是 C_{60}的二级拉曼谱线[31]. 对 C_{60} 的拉曼谱的精细结构也作了研究[32~35]. 另外在室温下[28]以及液氮下[32, 36]对二级红外谱进行了系统研究，结果相当吻合.

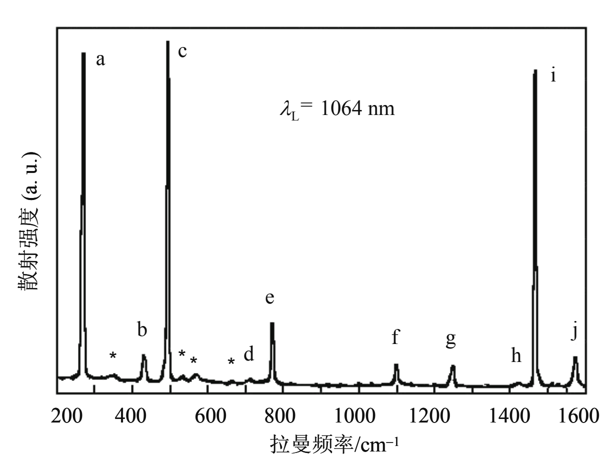


图 14-2-2 C_{60} 膜的 FT 拉曼光谱[29].

14.2.3 C_{60}的表面增强拉曼谱

图 14-2-3 给出了 C_{60} 分子在激光淀积 Ag, Au 膜的衬底上的表面增强拉曼(SERS)谱[37]，为比较起见，也示出了固体 C_{60}的拉曼谱. 二十面体 C_{60}具有 I_h对称性，10 个拉曼活性模：$2A_g+8H_g$. 当以 514.5 nm 激发，A_g 对称模为 496 cm^{-1}, 1469 cm^{-1}; H_g对称模为 272, 431, 710, 772, 1098, 1249, 1423 和 1575 cm^{-1} [38]. 拉曼谱线 272, 496, 1575 cm^{-1} 具有中等强度. 而被指认为巴基球上碳原子振动强度极高的 1496 cm^{-1} 峰属于正切位移模. 这条谱线的位置与光聚合、氧吸附的程度有关 [38]. 1496 cm^{-1} 峰的位置表明，当采用 × 10 倍物镜时，样品上的入射功率不超过 1 mW(功率密度为 1kW/cm^2)时，氧吸附和光退化现象大大减小. 与镀 Au 膜上 C_{60} 拉曼谱相比，硅石镀 Au 膜上的 C_{60}的拉曼谱的信噪比明显较高，这是归于 Au 大的负折射率，引起表面等离子体的激发. 说明在表面等离子共振条件下，C_{60} 拉曼活性模获得了选择增强.

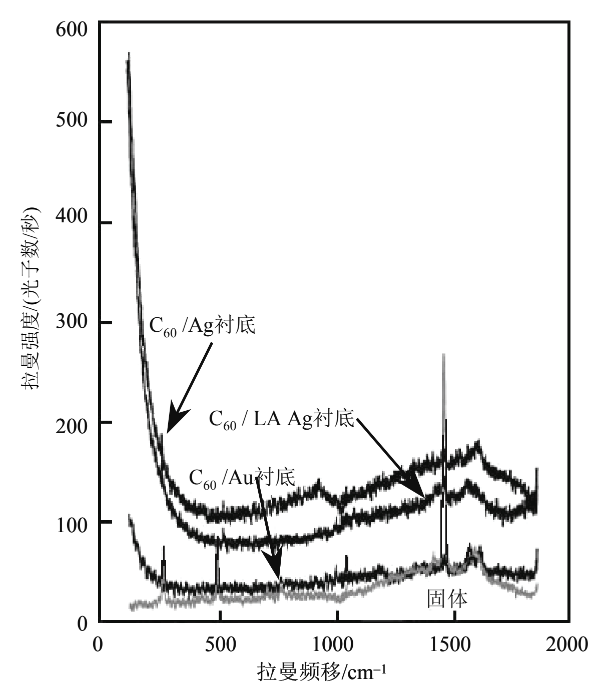


图 14-2-3　C_{60}分子在蒸发 Ag 膜, Au 膜衬底上及在激光淀积(LA)Ag 膜衬底上的 SERS 谱[37].

14.3　碳纳米管的结构和声子特性

14.3.1　碳纳米管类型

碳纳米管分成两类: 多壁碳纳米管和单壁碳纳米管. 早期的碳多壁纳米管是在碳黑中发现的[18]. 过渡金属催化制成了单壁碳纳米管 SWNTs[39,40], 其直径可以通过改变生长参量进行控制. 单壁碳纳米管 SWNTs 的典型直径范围为 0.7 nm(相当于一个 C_{60} 分子的直径)至 3 nm, 长度约几微米. 碳纳米管具有高的强度和劲度系数, 它的杨氏模量和拉伸强度比其他任何材料都高[42,43].

图 14-3-1 示出了碳纳米管的手性矢量和几种典型的结构. 手性矢量, 或者称卷绕矢量 $\boldsymbol{c}_{\mathrm{h}}= n\boldsymbol{a}_1+m\boldsymbol{a}_2$, 其中 $\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{a}_2$ 是石墨晶格基矢, m 和 n 是正整数. θ是基矢 $\boldsymbol{a}_1$ 和手性矢量 $\boldsymbol{c}_{\mathrm{h}}$ 之间的夹角. 当$\theta = 0$ 时, 如图中沿 $\boldsymbol{a}_1$ 箭头方向的淡线箭头所示, 是具有$(n, 0)(m = 0)$形式手性矢量的锯齿型纳米管; 当$\theta = 30°$时, 如图中水平方向的淡线箭头所示, 是具有$(n, n)(n = m)$形式手性矢量的扶手椅型纳米管; 当θ不等于 0 且不等于 30°时, 纳米管是$(n, m)(m \neq 0, n \neq m)$形式的手性纳米管. 这三类纳米管, 即锯齿型纳米管, 扶手椅型纳米管和手性纳米管的结构图分别示于图 14-3-2 的(a),

(b)和(c).

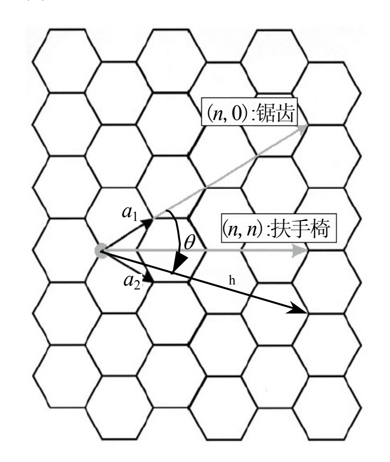


图 14-3-1　碳纳米管手性矢量 $\boldsymbol{c}_h=n\boldsymbol{a}_1+m\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$ 晶格基矢, $\theta=0$: $(n, 0)$锯齿型, $\theta=30°$: (n, n)扶手椅型, 其他为手性型纳米管.

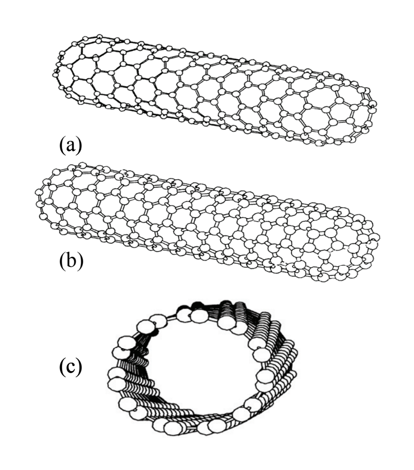


图 14-3-2　三种碳纳米管的结构图型: (a)锯齿型, (b)扶手椅型, (c)手性型[41].

14.3.2　碳纳米管的拉曼光谱和相关性能

在碳纳米管情形产生了多峰结构, 一级拉曼散射最多可以观察到 6 个拉曼峰. 图 14-3-3(a)是碳纳米管的拉曼散射谱. 谱带主要由三部分组成: 一是低频($<300\ \mathrm{cm}^{-1}$)径向呼吸模带(RBM 模), 所有的原子作均匀径向位移; 二是 $1300\ \mathrm{cm}^{-1}$ 附近由于无序引起的 D 带, 称为 D 模. 三是 $1590\ \mathrm{cm}^{-1}$ 附近($1520\sim1620\ \mathrm{cm}^{-1}$)由于沿管的表面的正切拉伸振动引起的高频模, 称作 G 带, 这是因为它与二维石墨的振动模相对应. 石墨的拉曼容许正切模称为 D 模. 为清楚显示 RBM 模, 图(b)部分给出了纳米管的低频拉曼谱线. $156\ \mathrm{cm}^{-1}$ 和 $192\ \mathrm{cm}^{-1}$ 两个峰是单壁碳纳米管由共振拉曼测量的 RBM 模, $225\ \mathrm{cm}^{-1}$ 和 $303\ \mathrm{cm}^{-1}$ 峰来自 Si/SiO_2 衬底. 图(c)示出 RBM 的原子振动. RBM 模引人关注, 因为它的散射截面大并具有共振特性. 管径 d_t 处于 1~2 nm 之间的单壁碳纳米管的 RBM 拉曼谱出现在频率范围 $120\sim250\ \mathrm{cm}^{-1}$. 这是碳纳米管在呼吸运动下碳原子沿径向的原子振动. 径向呼吸模 RBM 的频率 ω_{RBM} 和管径 d_t 之间具有如下的经验关系:

$$\omega_{\mathrm{RBM}}=\frac{A}{d_{\mathrm{t}}}+B \tag{14.3.1}$$

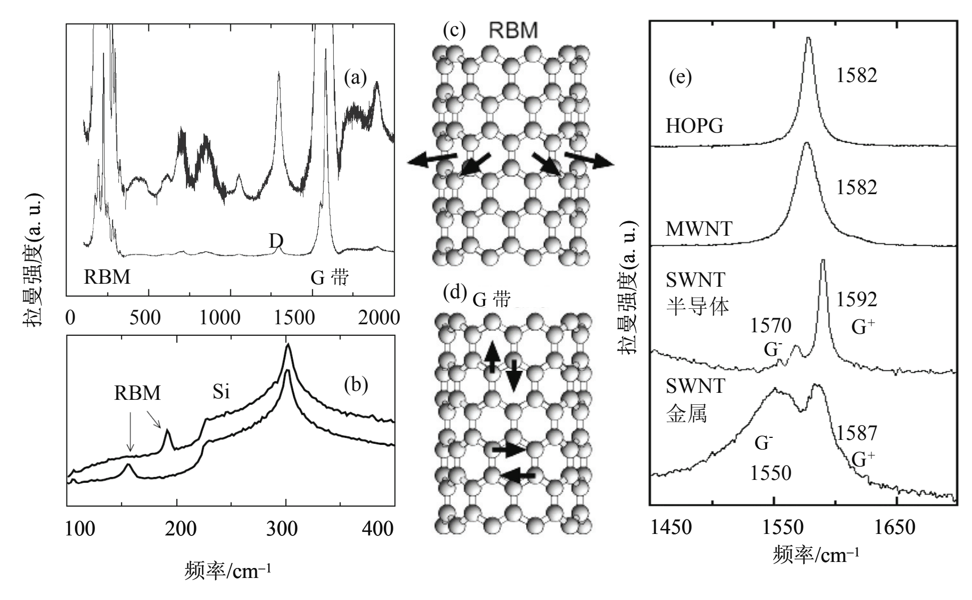


图 14-3-3　(a)碳纳米管的拉曼光谱, RBM 是径向呼吸模, 无序引起的 D 模, G 带是纳米管表面正切伸缩振动模, 因多峰结构形成 G 带, (b)RBM 的低频拉曼光谱, (c)RBM 模的原子振动, (d)G 带模的原子振动, (e)高取向热解石墨(HOPG), 多壁碳纳米管(MWNT), 半导体型单壁碳纳米管和金属型单壁纳米管拉曼谱线[44].

其中 A 和 B 是实验待定参量, 不同类型的样品具有不同的数值. 对于直径 $d_t = 1.5 \pm 0.2$nm的单壁纳米管束, $A = 234\ \text{cm}^{-1}\text{nm}$, $B = 10\ \text{cm}^{-1}$, 这里B来自管-管相互作用频率产生的上移[45]; 对于在氧化的硅衬底上的孤立单壁碳纳米管, $A = 248\ \text{cm}^{-1}\text{nm}$, $B = 0$[46]. 上述结果只适用于管径范围: $1\ \text{nm} < d_t < 2\ \text{nm}$; 对于 $d_t < 1$ nm 和 $d_t >$ 2nm, 结果差异则较大: $d_t < 1$ nm 时, 经验公式(14.3.1)不适用, 因为小纳米管的晶格畸变导致了 RBM 频率的手性依赖关系; $d_t > 2$ 时, RBM 峰的强度太弱, 难以观察和准确测量.

RBM 模的原子振动和 G 带的拉曼谱结构如图(d)和(e)所示. 当石墨片卷成圆柱型管时, 正切振动的对称性破缺产生了两个强峰 G^+ 和 G^-. 对于前者, 原子沿着管的轴线方向位移; 对于后者, 原子沿圆周方向位移(见图 14-3-3(d)). 图 14-3-3(e)示出了四种不同样品的拉曼光谱, 它们分别是热解石墨(HOPG), 多壁碳纳米管(MWNT), 单壁碳纳米管半导体型(SWNT semicond)和单壁纳米管金属型(SWNT metallic)拉曼谱线. 其中标出了 G^+和 G^-模, G^-模的频率降低归于纳米管的曲率软化了沿圆周方向的正切振动. 半导体型碳单壁纳米管的 G 带线型和金属型的差异在于 G^-模的宽度: 金属型 G^-模的宽度比具有洛伦兹半导体型的宽, 而且中心频率下移了 50 cm^{-1}, 这是因为金属型单壁纳米管中存在自由电子[47,48]. 金属型宽的 G^-模线型通常可由具有宽而不对称峰 BWF (Breit-Wigner-Fano)线型, 即由分立的声

子和导带连续谱的相互作用予以拟合[48,49]. 在许多具有金属特性的石墨型材料中, 例如 n 掺杂石墨插层化合物 GIC[50,51]和 n 型掺杂富勒烯中观察到 BWF 线型. 值得指出, 频率在 2500~2900 cm^{-1} 范围的谱带称作 G′带(图 14-3-3 没有给出), 也称为 D^*带. 通过 G′带在碳纳米管的冷却压缩形变下的频移测量可以得到纳米管的杨氏模量[52].

如图 14-3-3(a)所示的 1300 cm^{-1} 附近的 D 模一般认为是由无序激活的. 在石墨结构时常用 G 模和 D 模的强度比 $\alpha = I_G/I_D$ 来衡量缺陷的密度[53]. 随入射激光功率密度的增加 α 比值增大, 当改变功率密度时, 样品保持不可逆过程, 具有大的 α 值, 说明缺陷密度和无序度下降, 归于激光诱发的热处理结果[54]. 不同的入射激光功率下纳米管的温度发生变化, 利用碳纳米管的反斯托克斯和斯托克斯强度比, 以及通过正切伸缩 G 模和径向呼吸模(RBM)频率的温度变化率可以确认纳米管的温度[55]. 高压拉曼研究表明, 随压力增加正切伸缩 G 模和径向呼吸模(RBM)的强度下降, 频率上移, 线宽增加. 压力斥除则拉曼谱基本恢复, 这是由于压力导致的 C—C 相互作用增强, 力常数加大以及纳米管横截面扭曲的结果[56,57].

单层碳纳米管吸附在银胶颗粒表面的拉曼增强达 10^{12}[58]. 半导体型和金属型的碳纳米管显示不同的表面增强效应: 前者与常规的 SERS 类似, 后者则明显不同, 归于较大的电荷转移和较强的电子-声子耦合[59].

14.3.3 硼掺杂碳纳米晶管的拉曼散射

掺杂碳纳米管的拉曼光谱可以获得掺杂对一维结构材料性质影响的信息. 硼(B)掺杂石墨, B 替代石墨的六方晶格增加石墨平面内间距 a, 减少平面间的距离 c. 拉曼散射研究发现 B 掺杂影响无序诱发的石墨 D 带(1300~1360 cm^{-1})和 G′带(2600~2720 cm^{-1}); 当 B 浓度等于 2.2%(原子百分数), D 带强度增加, 频率下移 3 cm^{-1}; 当 B 浓度超过 2%, 1581 cm^{-1}G 带频率上移约 6 cm^{-1} [60,61]. 图 14-3-4 示出了三个不同激光激发波长下不同掺 B 浓度的拉曼光谱. B 浓度在 3%以下, 图 14-3-4(a) 中出现了明锐的 RBM 峰, 说明样品中存在单壁碳纳米管束. 186 cm^{-1} RBM 和 1590 cm^{-1} G 带没有出现频移和线宽加宽现象, 1340 cm^{-1} 无序诱发的 D 带的强度随 B 含量的增加(0~3%)而增强, 频率产生了 7 cm^{-1} 的下移, 表明六方晶格的有序度发生了变化, 这是归于双共振过程中拉曼散射选择定则的弛豫, 非布里渊区中心的声子受到激活的结果[63], 和热解石墨片掺 B 后六方晶格的无序度增加相一致. 图 14-3-4(b)是 647.1 nm 激发下测量的结果, 与 14-3-4(a)不同的是 G′带下移的幅度更大, 同样的 B 掺杂浓度(0~3%), 频率下移了 15 cm^{-1}. 当激发波长增加到 1064 nm 时, 若没有掺 B, 165 cm^{-1} 和 179 cm^{-1} 峰则出现在拉曼谱线上. 这是因为当入射激光的能量接近电子吸收限时产生共振, 增强了 RBM 的散射截面. 随 B 掺杂浓度的增加, 越来越多的 B—C 键有碍 C 原子的径向呼吸振动, 以致该振动停

止，正如图 14-3-4(c)所示，B 超过 3%，RBM 峰消失．图 14-3-4(c)所示，随 B 浓度增加(0~3%)，G′带下移了 5 cm^{-1}(图没有给出)．然而即使在三个不同激发波长激发下均看到，当 B 浓度超过 3%的原子百分数，RBM 消失，G 带和 D 带宽化表明样品中不存在单壁碳纳米管，样品变成无序的 sp^2 碳材料了，也就是说该纳米管的 B 可溶度为 3%原子百分数．值得注意，B 的浓度增加到 3%，2677 cm^{-1}G′带(图没有给出)下移至 2670 cm^{-1}，线宽没有变化，认为这是由于 B 掺杂出现的 C—C 键比 C—B 键弱的缘故．

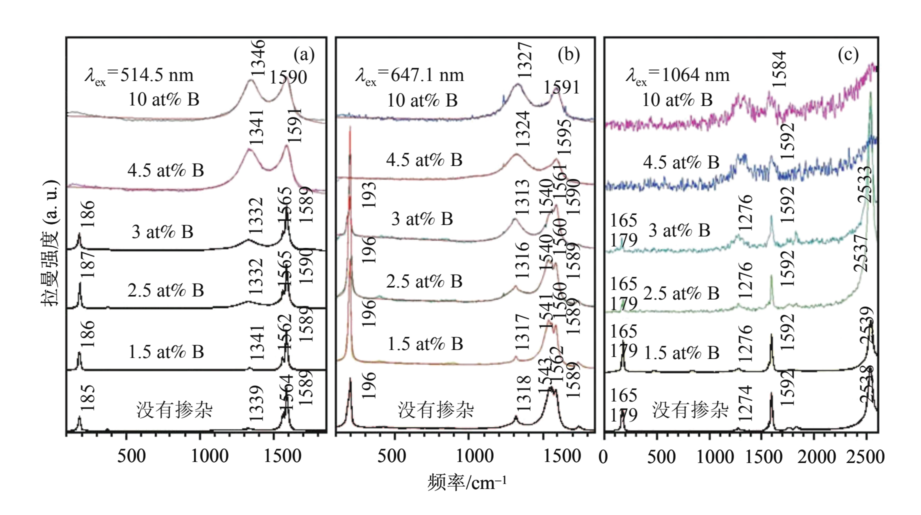


图 14-3-4　B 掺杂(浓度从 1.5~10 原子百分数)单壁碳纳米管的拉曼光谱，(a)激发波长为 514.5 nm，(b)激发波长为 647.1 nm，(c)激发波长为 1064 nm．所有的拉曼谱线均归一化到正切 G^+带的强度[62]．

14.3.4　碳纳米管的针尖增强拉曼光谱

在玻璃上采用弧光放电技术制备直径为 1.7 nm 单壁碳纳米管的三维形貌图示于图 14-3-5(a)．高度为 5 nm 的三个鼓包出现在该纳米管的顶部，鼓包中包含了 Ni/Y 催化颗粒，显示了初始生长点[64]．图(b)是图(a)中标注 1~4 位置的针尖近场拉曼光谱，2, 3 之间的距离等于 35 nm．在单壁纳米管的 1, 2 位置，峰位 1596 cm^{-1}，半高宽 FWHM = 17 cm^{-1} 的 G 带谱起主导作用，比峰位 2619 cm^{-1}，FWHM = 35 cm^{-1} 的 G'带强，其振幅比 $G/G' \approx 1.3$．当沿着 3~4 位置(分开的距离分别为 35 和 85 nm)测量，G 带的振幅相当于 G'带下降，振幅比 G/G' 降低至 ≈ 0.7．G'带的谱形发生了变化，中心频率红移至 2610 cm^{-1}，而 G 带的中心频率则仍保持在 1596 cm^{-1}．在位置 1, 2 位置 G' 带具有洛伦兹线型，在 3, 4 位置需要两个洛伦兹峰模拟其线型．在 4 位置以外测量的拉曼谱不变．拉曼光谱的变化反映了与催化颗粒有关的外在应力

引起的分子结构的变化，或者纳米管结构的局部的缺陷引起的分子结构变化. 位置 1 和 3 之间的拉曼谱变化是由于纳米管结构变化的结果，从(n, m)变到(n', m')，修正了纳米管的电子态能量，因此在固定的激发频率下拉曼带产生了共振增强. 位置 2 和 3 之间的共振增强的下降导致 G 带的振幅减小，引起了 G' 带分裂成双峰结构[66].

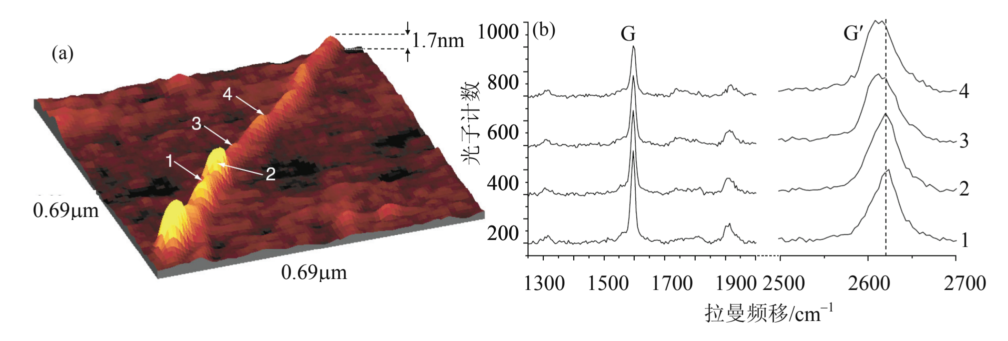


图 14-3-5　(a)弧光放电在玻璃上生长的单壁碳纳米管三维形貌图，三个鼓包中包含了 Ni/Y 催化颗粒，显示了初始生长点，(b)图(a)中 1~4 各点的针尖近场拉曼光谱，2, 3 之间的距离等于 35 nm [65].

14.4　纳米晶的尺寸效应、应变效应和声子限制效应

14.4.1　三维至零维的电子态密度

图 14-4-1 给出了从三维固体到纳米结构的一维量子线，零维量子点的自由电子态密度的变化情况. 图(a)所示的三维固体，态密度 N 与能量 E 之间具有 $\sqrt{E}$ 的依赖关系. 两维体系，图(b)所示的量子阱结构，态密度是一个阶梯函数. 注意这里态密度图代表了实际的 2D 系统，长度沿 z 方向，具有小而有限的值. 在理想的 2D 系统，即沿 z 方向的长度趋于零，则态密度是一个常数. 1D 系统，例如量子线可以由分子束外延(MBE)制备的量子线和碳纳米管，尽管纳米管沿长度方向也具有电子限制效应. 1D 系统的态密度具有能量 $\sqrt{E}$ 的依赖关系. 在带边显示奇异性. 0D 系统，如 MBE 生长的量子点和几纳米以下超细纳米晶，则具有分裂的δ函数型电子态密度.

通过分子束外延(MBE)能够方便地制备两维(2D)纳米结构量子阱. 对此开展了广泛的研究. 采用化学方法制备了零维(0D)尺度可控的纳米结构量子点[67, 68]，量子点作为有源元件已经在量子点激光[69]、微型存储单元[70]、单电子晶体管[71]、传感器[72]、光学检测器[73]、光发射二极管[74]等方面得到了应用.

小尺度产生的尺寸效应和声子限制效应引起人们的兴趣，这是因为对其研究不仅具有基础研究意义，而且具有小型元器件的可靠应用的现实意义.

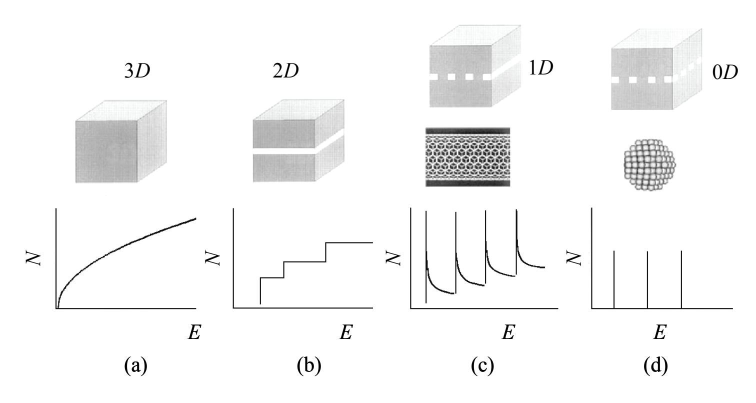


图 14-4-1　自由电子(a)三维(3D), (b)二维(2D), (c)一维(1D)和(d)零维(0D)的电子态密度.

14.4.2　纳米晶的声子限制模型和经验公式

当晶粒的尺寸减小到纳米晶范畴时, 原来适用于理想晶体的声子动量选择定则不再适用, 由于声子在空间上受到限制, 布里渊区所有的声子均对一级拉曼散射产生贡献. 非对称中心的声子的权重增加, 声子的色散引起了声子模的频移, 同时产生声子的线宽不对称加宽. 这被称作声子限制效应.

在声子限制效应的唯象模型下, 纳米晶的波函数可以表示为相应的体块材料本征波函数的叠加[75, 76]

$$\Psi(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{r})=W(\boldsymbol{r},d)\Phi(\boldsymbol{q}_0,\boldsymbol{r}) \tag{14.4.1}$$

其中$\boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{q}_0, \boldsymbol{r})$是无限晶体中波矢为$\boldsymbol{q}_0$的振动波函数. 在单声子散射过程中, $\boldsymbol{q}_0 = 0$的声子是拉曼活性的. 在纳米晶情形, 声子受到空间的局域化, 声子的振幅受到一个权重函数 $W(\boldsymbol{r}, d)$的调制, 其中 d 是纳米晶的平均粒度. 纳米晶一级拉曼谱的散射强度为[75, 76]

$$I(\omega)\propto\int\frac{|C(\boldsymbol{q})|^2}{[\omega-\omega(\boldsymbol{q})]^2+(\Gamma_0/2)^2}\mathrm{d}\boldsymbol{q} \tag{14.4.2}$$

该式表示具有权重的声子洛伦兹积分, $\omega(\boldsymbol{q})$是体块材料的声子色散关系, Γ_0是谱线的自然线宽, $C(q)$是如下傅里叶积分展开的振动权重函数的傅里叶系数:

$$W(\boldsymbol{r},d)=\int C(\boldsymbol{q})\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{q} \tag{14.4.3}$$

$$C(\boldsymbol{q})=\frac{1}{(2\pi)^3}\int W(\boldsymbol{r},d)\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{14.4.4}$$

研究声子限制效应的模型关键是选取声子的权重函数. 一般可以选正弦函数, 指数函数和高斯权重函数进行模型处理, 然而如下的高斯函数作为权重函数讨论声子限制效应获得的拟合结果和实验的测量吻合得最好[76~78]

$$W(r,d)=\exp(-\alpha r^2/d^2) \tag{14.4.5}$$

其中 d 是球形纳米晶的直径, α是待定系数. 研究纳米晶的声子限制效应, 不同的模型采用了不同的待定系数α. 表 14-4-1 给出了不同的模型下采用的α系数, 以及适用的纳米晶类型.

两个经验公式用于研究拉曼声子频率, 线宽与纳米晶粒度之间的关系[78~81]

$$\omega(d)=\omega_0+A(a/d)^{\gamma} \tag{14.4.6}$$

$$\Gamma(d)=\Gamma_0+B(a/d)^{\gamma'} \tag{14.4.7}$$

上式ω_0和Γ_0分别是块体材料的拉曼频率和线宽, a 是晶格常量, A, B, γ和γ'是声子限制效应有关的参量.

表 14-4-1　不同纳米晶类型的待定系数α

待定系数α	纳米晶类型	参考文献
4	Si	[75]
9.67	Si	[78]
$8\pi^2$ (≈ 79)	CdSe c-BN ZnO_2	[76] [82] [83]
30	TiO_2	[81]
40	CeO_2	[84]

表 14-4-2 给出了不同纳米晶材料得到的相关参量γ和γ', 也示出了相关的材料类型, 维度以及参考文献.

表 14-4-2　不同纳米晶材料的经验参量γ和γ'

γ	γ'	材料维度	材料类型(参考文献)
1		2D 层状	石墨[85], BN[86], 勃母石[79], Si 纳米柱[80]
1.5		3D 共价网状	Si[75, 87], GaAs[88~90]
1.44		0D~3D	Si 纳米球[80]
1.32	1.29	0D~3D	TiO_2 纳米晶[81]

14.4.3　TiO_2 的相结构、声子限制效应和相变的尺寸效应

TiO_2 纳米晶材料具有优异的物理, 化学, 电光等性能而受到人们的关注. 它们在氧浓度和湿度传感器, 催化, 电化学, 太阳能电池, 摇椅锂电池等方面显示了潜在的应用[91~93].

1. TiO_2 的相结构和振动模

在自然条件下, 二氧化钛具有四个相: 锐钛矿, 金红石, 板钛矿和 TiO_2(B)相. 它们具有不同的性能: 锐钛矿在化学和光学上的活性, 适合于作光电化学材料和催化材料; 金红石具有高的光折射率、紫外吸收率和可见光透明度, 适用于非线性光学器件如色散棱镜, 颜料, 遮光剂等; 而存量稀少的板钛矿的电化学活性比锐钛矿高, 适合于制作光伏打器件. 70%和 30%的锐钛矿/板钛矿比率对于有机物的氧化是很好的光催化材料, 适合于废水处理[94].

这四个相的晶体结构如图 14-4-2 所示. (a), (b), (c)和(d)分别是锐钛矿相, 金红石相, 板钛矿相和 TiO_2(b)相的晶体结构. 这些相具有不同的对称性和拉曼振动模.

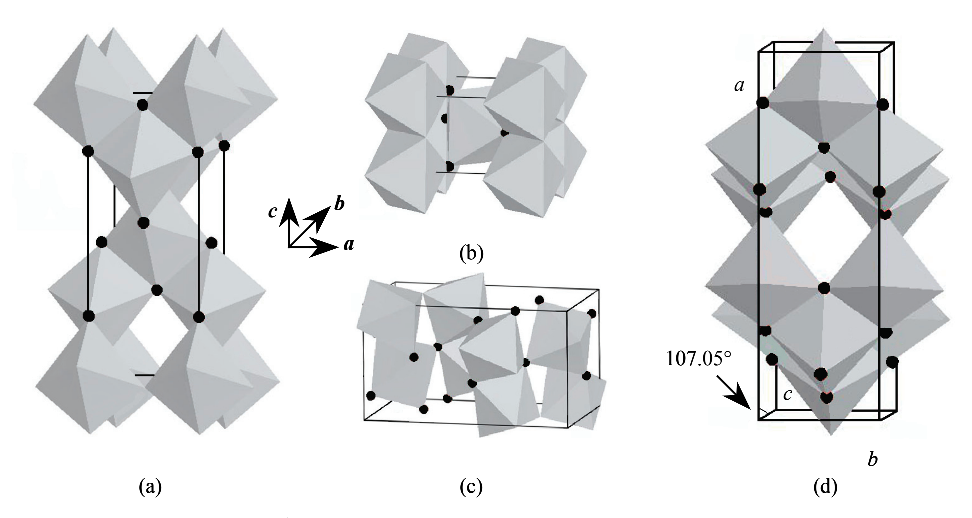


图 14-4-2　TiO_2 的晶体结构: (a)锐钛矿相, (b)金红石相, (c)板钛矿相, (d)TiO_2(b)相.

表 14-4-3 列出了它们所属的晶体对称, 空间群和正则振动拉曼模.

在压力下 TiO_2 拉曼光谱研究表明存在几个不同于上述的自然相[95~98]. 压力处于 4.5~7 GPa 之间具有α-PbO_2 相结构(TiO_2II), 压力处于 13~17 GPa 之间具有二氧化锆矿(baddeleyite)相结构(TiO_2III). 据报道在更高的压力 80GPa 下出现一个新相, 102 GPa 下的能量色散 X 射线衍射谱出现新的反射(d=2.472Å), 它靠近二氧化锆矿

相的(111)反射附近[99]. 按照分子动力学模拟和基态能量计算, TiO_2 最终应该转变到如 GeO_2 中观察到的萤石相[100,101]. 图 14-4-3 给出了压力下几个相所属振动模的拉曼频移. 图中实线是为了帮助观察将实验测量的数据点连接起来的结果, 粗黑线是强的拉曼峰随压力的变化, 阴影区代表第 II 相随压力增加的压力相变区, 圆圈代表 TiO_2II 降压时的拉曼频移.

表 14-4-3　二氧化钛的相结构, 对称性和振动模

相类型	对称性	空间群, 点群	拉曼振动模
锐钛矿(Anatase)	四方	D_{4h}^{19}	$A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$
金红石(Rutile)	四方	D_{4h}^{14}	$A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g$
板钛矿(Brookite)	正交	D_{2h}^{15}	$9A_{1g}+9B_{1g}+9B_{2g}+9E_g$
TiO_2(B)	单斜		

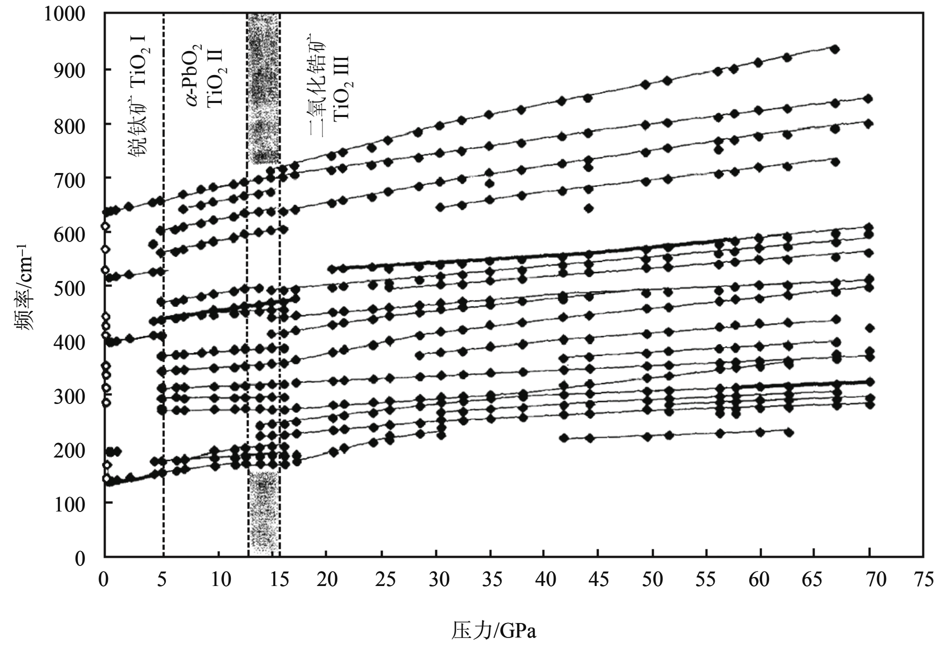


图 14-4-3　TiO_2 在不同压力下的拉曼频移[98].

2. TiO_2 纳米晶的声子限制效应

TiO_2 纳米晶在不同粒度下的拉曼光谱示于图 14-4-4 (A). 曲线(a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i)分别表示纳米晶粒度为 2.2nm, 2.5 nm, 3.2 nm, 5.1 nm, 7.8 nm, 12.7 nm, 14.6 nm, 20.4 nm 和 25.5 nm 下测量的拉曼谱线. 图中曲线(i)清楚地记录

了 143 cm^{-1}(E_g), 196 cm^{-1}(E_g), 396 cm^{-1}(B_{1g}), 516 cm^{-1}(A_{1g}, B_{1g})和 639 cm^{-1}(E_g)模, 这与 TiO_2 单晶的拉曼谱一致, 说明当粒度达到 25 nm, 纳米晶已类同于体块材料. 曲线上实三角形表示的三个模: 232 cm^{-1}, 449 cm^{-1} 和 612 cm^{-1} 来自金红石相. 随着粒度减小至 2.2 nm, 196 cm^{-1} E_g 模消失, 396 cm^{-1}, 516 cm^{-1} 分别蓝移至 402 cm^{-1} 和 519.5 cm^{-1}, 639 cm^{-1}(E_g)先蓝移至 643 cm^{-1}, 然后红移至 632 cm^{-1}. 图 14-4-4(B)是 143 cm^{-1} E_g 模粒度有关的拉曼光谱. 随着粒度从 25.5 nm 减小到 2.2 nm, 频率从 143 cm^{-1} 蓝移至 155.7 cm^{-1}, 相应的线宽从 7.6 cm^{-1} 增加到 35.3 cm^{-1}, 说明了强烈的声子限制效应. 如上节所述, 由于粒度的减小, 声子的空间受到限制, 不仅处于

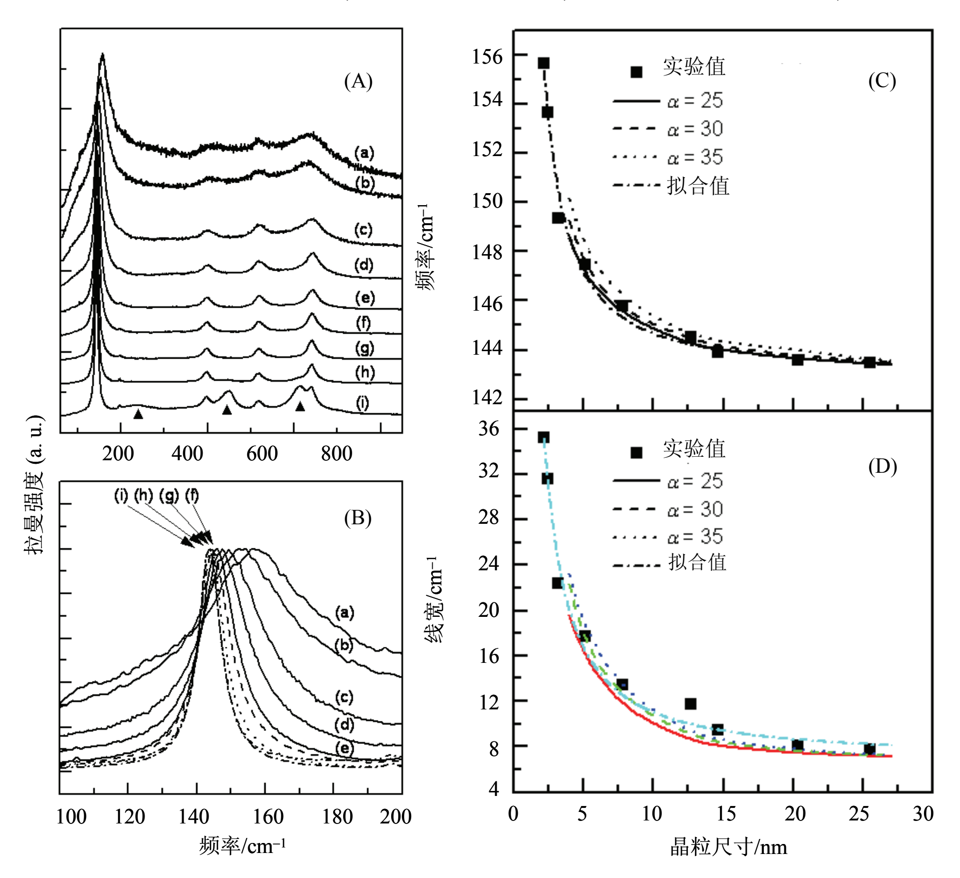


图 14-4-4　(A)TiO_2 纳米晶在不同粒度下的拉曼光谱, ▲表示 TiO_2 金红石的拉曼峰, (B)143 cm^{-1} E_g 模不同粒度的扩展拉曼线型, (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i)表示的纳米晶粒度分别是 2.2 nm, 2.5 nm, 3.2 nm, 5.1 nm, 7.8 nm, 12.7 nm, 14.6 nm, 20.4 nm 和 25.5 nm, (C)和(D)分别表示频率-粒度, 线宽-粒度关系: ■表示实验测量的结果, 实线, 虚线和点线表示声子限制模型中系数 $\alpha = 25, 30$ 和 35 由公式(14.4.2)~(14.4.5)计算的结果. 点-虚线表示将实验测量值拟合经验公式得到的结果[81,102].

布里渊区中心的声子，而且处于布里渊区中心以外包括布里渊区边界的声子由于拉曼选择定则的弛豫变成拉曼活性，对拉曼散射产生贡献. 将频率和线宽随粒度的变化的数据拟合公式(14.4.2)和(14.4.5)的结果示于图(C)和(D). 图中■表示实验测量的结果，实线，虚线和点线分别表示取不同待定系数α = 25, 30 和 35 下根据公式(14.4.2)计算的结果，点-虚线表示将实验测量的数据拟合经验公式得到的结果. 可以看出当待定系数取α =30 时，实验和理论拟合得最好. 在普遍采用式(14.4.5)表示的高斯型权重函数进行的声子限制效应研究中，对于不同的纳米晶材料，待定系数α起到重要的调节作用. 正如表 14-4-1 所示，对于 Si 纳米材料，α取 4 或者 9.67，对于 CdSe, c-BN, ZnO_2 纳米晶α取 $8\pi^2$，以及在 TiO_2 纳米晶情形α取 30，均能获得和实验数据吻合好的拟合效果.

3. TiO_2 纳米晶相变的尺寸效应

TiO_2 纳米晶的相变，微结构和晶格动力学通过拉曼光谱和 X 射线进行了深入研究[77, 103~107]. 图 14-4-5 示出了它的相变尺寸效应的 X 射线和拉曼光谱. 图(a) 是(101)峰随温度的变化关系. 随温度的升高，峰强增高，峰形变宽. 温度到达 650℃时峰形最陡，强度最高. 纳米晶的粒度和半高宽随退火温度的变化记录于图(b). 二氧化钛纳米晶锐钛矿在温度 650℃以下测量的拉曼光谱随温度的变化关系示于图(c). 可以清楚地看到四方结构的锐钛矿相的拉曼谱线：151 cm^{-1}(A_{1g}), 409 cm^{-1}(B_{1g}), 515 cm^{-1}(A_{1g}, B_{1g}), 633 cm^{-1}(E_g). 随着温度的升高至 650℃，两个箭头标记的新峰出现在拉曼谱线上，峰位在 450 cm^{-1}(E_g)和 610 cm^{-1}(A_{1g})，它们是属于金红石相的拉曼振动模，说明当温度达到 650℃，金红石相开始在锐钛矿相结构的二氧化钛中出现. 为了获得 TiO_2 纳米晶锐钛矿-金红石相变的细节，图(d)记录了温度范围 650~690℃的拉曼光谱变化情况. 当温度上升至 660℃时，450 cm^{-1}(E_g)和 610 cm^{-1}(A_{1g})两个峰的强度比其周围锐钛矿相的高. 温度到达到 670℃，锐钛矿相的峰完全消失，只剩下金红石相的特征拉曼峰. 温度继续升高至 690℃，这些特征峰的强度稍有增加趋于稳定，说明彻底完成了锐钛矿-金红石相变，原来的锐钛矿相完全转换成金红石相. 和体块体块材料相比，二氧化钛纳米晶的锐钛矿-金红石相变具有如下的差异：①体块时锐钛矿-金红石相变发生在 1000℃[108]，而纳米二氧化钛的锐钛矿-金红石相变发生在 650℃，该相变温度降了 350℃；②体块锐钛矿-金红石相变不存在温区，纳米晶锐钛矿-金红石相变具有 40℃宽的温区：650~690℃，相变具有弥散型特征. 这是典型的二氧化钛纳米晶相变的尺寸效应. 这一结果和纳米晶 $PbTiO_3$ 存在的弥散型相变很类似[109]. 由于粒度变小出现相变的弥散型特性归于纳米晶体系的复杂应力分布[110].

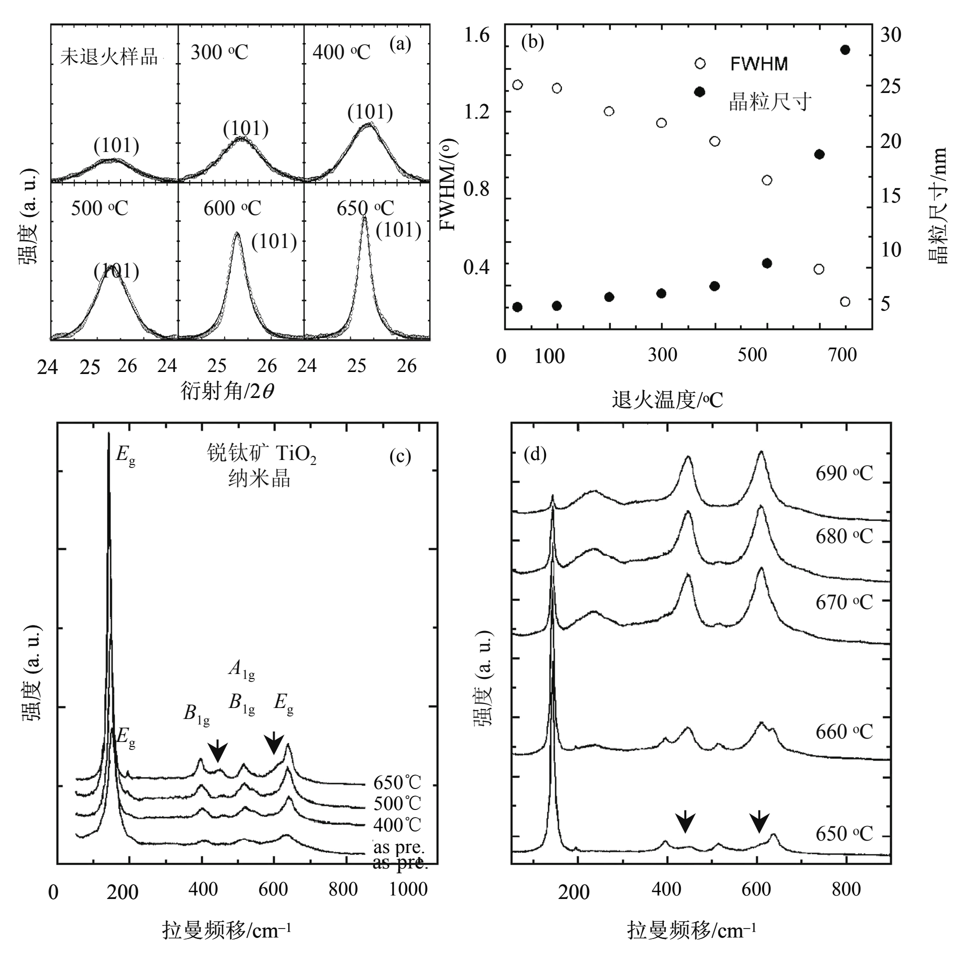


图 14-4-5　(a)TiO_2 纳米晶(101)衍射峰的温度依赖关系，实线是拟合洛伦兹分布的结果，(b)纳米晶粒度和(101)衍射峰的半高宽随退火温度的变化关系，(c)TiO_2 纳米晶锐钛矿相的拉曼光谱在 650℃以下随温度的变化关系，其中两个箭头表示了出现金红石相的拉曼谱峰，(d)温度在 650~690℃范围的 TiO_2 纳米晶的拉曼谱，箭头表示金红石相的拉曼峰随温度的变化[100].

14.4.4　CeO_2 纳米晶的不均匀应变效应

CeO_2 作为固体燃料电池电介质材料，气体传感器，光学涂层，高电容量器件等有着广泛的应用[111~116]. CeO_2 纳米晶的结构均匀性和新奇特性吸引人们的研究兴趣. X 射线吸收精细结构和电子衍射研究发现晶格参量随粒度的减小而增加，归因于四价 Ce^{4+}离子通过氧空位摩尔百分比的增加还原为三价 Ce^{3+}离子[117].

粒度为 6.1~25 nm 的 CeO_{2-y} 纳米晶的拉曼光谱研究记录于图 14-4-6. 分图(a)给出了不同粒度下该纳米晶在 300~1200 cm^{-1} 范围的拉曼谱. 图(b)示出 464 cm^{-1}

的声子限制模型下峰位和线宽的拟合结果. 261 cm^{-1} (图中未出示)和 368 cm^{-1} 拉曼峰的归一化的峰位, 线宽和线型. 图(c)和(d)给出了 464 cm^{-1} 峰位和线宽的粒度倒数依赖关系. 261 cm^{-1} 峰(图中未出示)是弱的二级 2TA 声子, 386 cm^{-1} 峰是三重简并一级峰, 550 cm^{-1} 和 660 cm^{-1} 峰附近有两个弱的2LO声子. 值得注意的是464 cm^{-1}

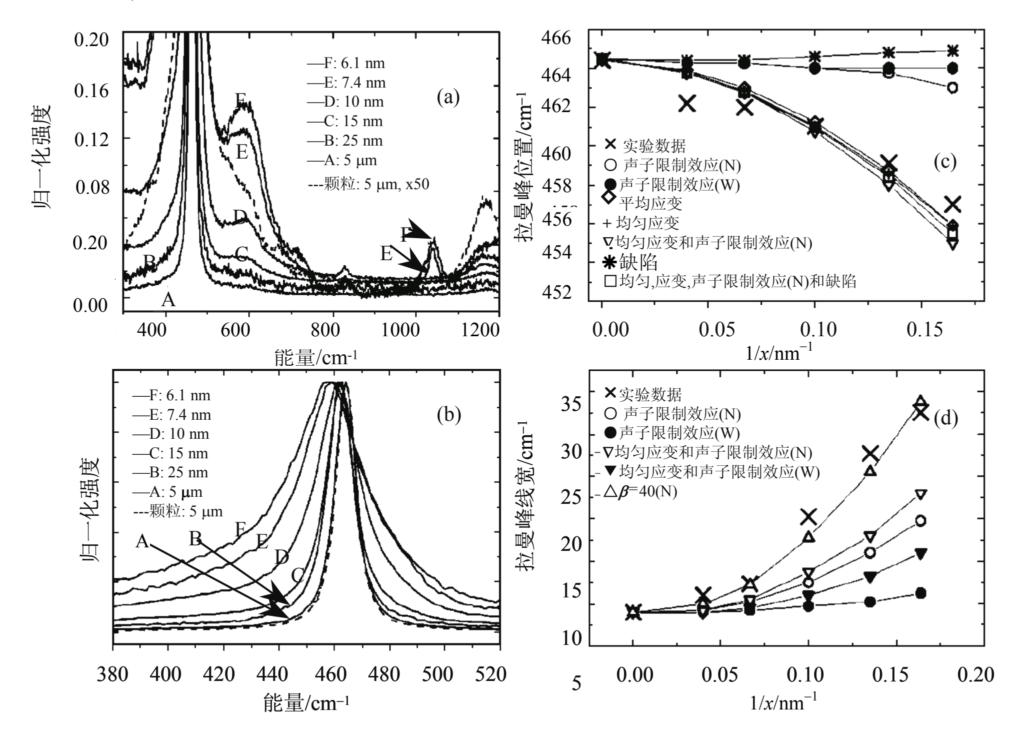


图 14-4-6　CeO_2 纳米晶不同粒度下的拉曼光谱和峰位线宽拟合关系: (a)不同粒度纳米晶 300~1200 cm^{-1} 范围归一化拉曼谱，(b)464 cm^{-1} 拉曼峰在不同粒度下归一化的峰位，线宽和线型，(c)和(d)分别是 464 cm^{-1} 拉曼峰的峰位和线宽与纳米晶粒度的依赖关系：“×” 实验测量值，“○” Nakajima 色散的声子限制模型拟合，“●” Weber 色散的声子限制模型拟合，“◇” 平均应变模型，“＋” 不均匀应变模型，“∇” 不均匀应变和 Nakajima 色散的声子限制模型，“※” 缺陷模型，“□” 不均匀应变，Nakajima 色散声子限制和缺陷模型，“▼”(在(d)图中) 不均匀应变和 Weber 色散的声子限制模型，“Δ” Nakajima 色散的声子限制模型，式(14.4.5)待定系数α=40 [84].

峰, 随粒度的减小, 该峰向低频方向移动, 线宽出现不对称的加宽, 强烈的反应了粒度有关的声子限制效应以及应变, 缺陷有关的声子弛豫过程. 图(c)和(d)的图例说明中给出了多种模型下得到的拟合情况. 其中对 N 色散声子限制模型[118]和 W 色散声子限制模型[119]进行了比较. 对于 464 cm^{-1} 声子的峰位, 几种模型: 平均应变模型, 不均匀应变模型, 不均匀应变+N 色散声子限制+缺陷模型, 不均匀应变+N 色散声子限制模型均能较好地拟合实验数据, 说明应变起主导作用. 对于

464 cm^{-1} 声子的线宽, 采用 N 色散声子限制模型, 将式(14.4.5)高斯权重函数中的待定系数α取 40 时得到最好的拟合. 可以看出相对于声子限制模型, 不均匀应变和空位密度变化对不对称的线宽贡献较大.

14.4.5　$PbTiO_3$超细纳米晶相变的尺寸效应和铁电性弱化

$PbTiO_3$是典型的铁电材料, 它的相变温度为490℃, 随温度的降低, 从T_c以上的立方顺电相变为 T_c 以下的四方铁电相, 显示了唯一的立方-四方(C-T)相变. 当体块 $PbTiO_3$ 材料变成纳米材料时, 100 nm 以下四方性 c/a 比值开始下降, 粒度从 80 nm 至 30 nm, T_c 逐渐降低, 相变呈弥散型. 30 nm 以下介电常量和热流不出现峰值, 尽管铁电有序可能保持到粒度达到 7 nm[109]. 近来对超细 $PbTiO_3$ 纳米晶尺寸有关的相变研究, 发现当粒度达到 7 nm 左右, 出现新的四方-正交(T-O)相变[102,120,121]. 图 14-4-7 给出了 6.8 nm $PbTiO_3$ 纳米晶尺寸有关的 T-O 相变的 X 射线衍射, 电子显微镜观察以及粒度有关和温度有关的拉曼光谱测量的结果. 图 14-4-7(a)给出了三个不同粒度的 $PbTiO_3$ 纳米晶的 X 射线衍射线谱. 为比较起见, 也示出它的体块立方相钛酸铅谱线. 20 nm 粒度样品的 X 射线谱线与立方相比较, 立方相的一对峰分裂成两对峰(001)和(100); (101)和(110). 说明粒度达到 20 nm 时, 样品呈现四方结构, 标志着粒度有关的 C-T 相变. 粒度继续减小至 11 nm, 在 $2\theta\approx 27°$如箭头所示出现一个较宽的峰, 它归属于 $PbTiO_3$ 的正交相, 说明在这样的粒度开始在四方相母体中出现正交结构. 粒度到达 6.8 nm 时 X 射线衍射峰明显地宽化, 四方相消失, 完全转成了正交相. 图 14-4-7(b)是 6.8 nm $PbTiO_3$ 纳米晶高分辨电镜照片, 而图 14-4-7(c)是给出了正交结构的衍射花样的选区电子衍射照片. 我们可以清楚地看到了纳米晶晶格的二维点阵. (010)和(001)晶面间距分别为 3.93 Å 和 3.94 Å, 对应于正交相钛酸铅. 粒度有关的拉曼光谱测量结果示于图 14-4-7(d). 20 nm 下的拉曼谱显示了四方结构的谱线, 当粒度降到 6.8 nm 时, E(1TO), A_1(1TO), E(1LO), E(2TO)和 290 cm^{-1} 哑模(silent), E(3TO)等声子模消失, 出现了B_1(1TO)和B_2(TO)模; 与此同时, 表征 20 nm 下四方相的E(3LO)模消失, 出现表征正交相的 B_1(3LO)模. 值得指出, 样品的粒度处于 6.8 nm 和 20 nm 之间的 11 nm 时, 四方相和正交相共存. 从拉曼谱上可以看到 E(2TO), 290 cm^{-1} 哑模仍存在, 谱形上的变化似乎来自 B_1(1TO), B_2(TO)和 B_1(3LO)模的贡献. 图 14-4-7(e)是 6.8 nm 的纳米晶温度有关的拉曼散射研究. 在 190℃附近, B_1(1TO), B_2(TO)模出现, 说明它是四方-正交(T-O)相变点, 升温和降温的拉曼光谱测量表明相变是可逆的. 不同粒度样品的差热分析结果指出, 随粒度减小吸放热峰的强度降低, 没有测量到潜热, 说明超小纳米粒度下的四方-正交相变是属于二级型的[121,122].

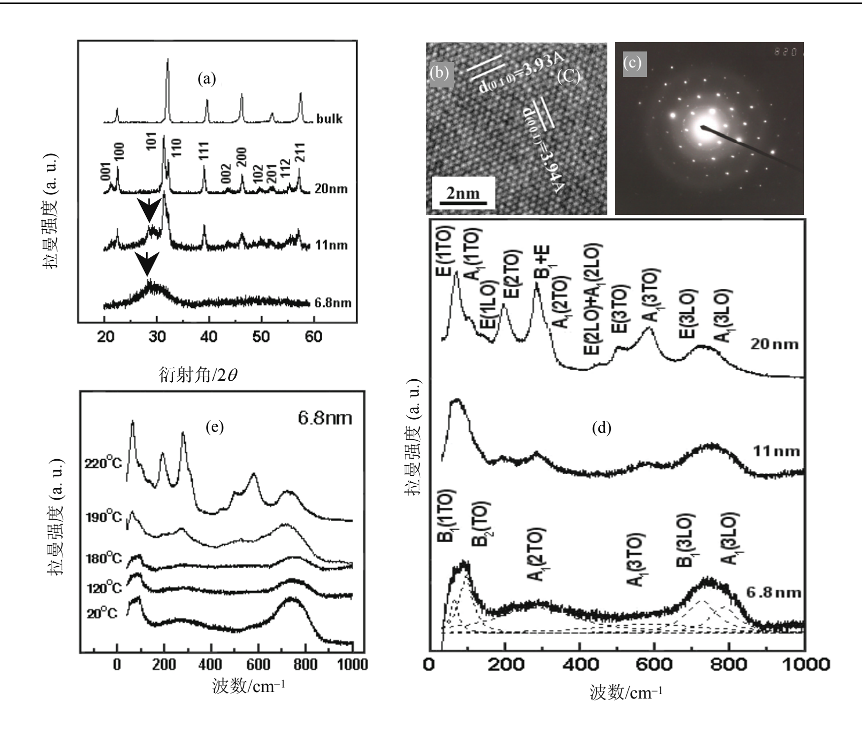


图 14-4-7　(a) $PbTiO_3$ 纳米晶三个不同粒度的 X 射线衍射图谱, (b)6.8 nm 粒度纳米晶的选区电子衍射和(c)高分辨电子显微镜照片, (d)三个不同粒度下纳米晶的拉曼光谱, (e)6.8 nm 纳米晶在不同温度下的拉曼光谱[102, 121].

14.5　薄膜的尺寸、应力和电场效应

14.5.1　$PbTiO_3$ 膜的铁电弱化、声子硬化和应力效应

金属有机物气相淀积(MOCVD)方法在镀 Pt 的 $SrTiO_3$ 衬底上生长 $PbTiO_3$ 薄膜($PbTiO_3$/Pt/$SrTiO_3$)的铁电性和尺寸效应引起了人们的研究兴趣. 这样结构的薄膜体系可以用来制作压电微马达和微型铁电电容器. X 射线测量发现 $PbTiO_3$ 膜呈 c 轴取向, 平行于(111)Pt 中间层和(001)$SrTiO_3$ 衬底. c 轴织构的薄膜适合于热电应用, 由于 c 轴是极化轴, 因而具有小的电容率和大的热电系数. $PbTiO_3$ 和 $SrTiO_3$ 的热膨胀系数分别是 12.6×10^{-6} 和 11.7×10^{-6}, 小的膨胀系数差异意味着低的界面应变能, 可获得高质量的外延膜[123].

$PbTiO_3$ 单晶晶格常量 a 和 c 与压力间的依赖关系示于图 14-5-1(a), 虚线表示由 X 射线衍射数据计算的 MOCVD 生长的 $PbTiO_3$ 膜的晶格参量. 虚线说明薄膜的 c 轴长度缩短至 4.131Å, a 轴长度伸长到 3.935Å. 因而当与单晶相比, 四方原胞发生收缩, 四方性下降. 由图 14-5-1(a)可知 c 轴长度 4.131Å 可以和 0.75GPa 水静

压力下的 c 轴长度相比较，然而 a 轴长度 3.935Å 没有适当的水静压力相比较. 这说明 $PbTiO_3$ 膜受到的是各向异性的压应力而不是水静压力.

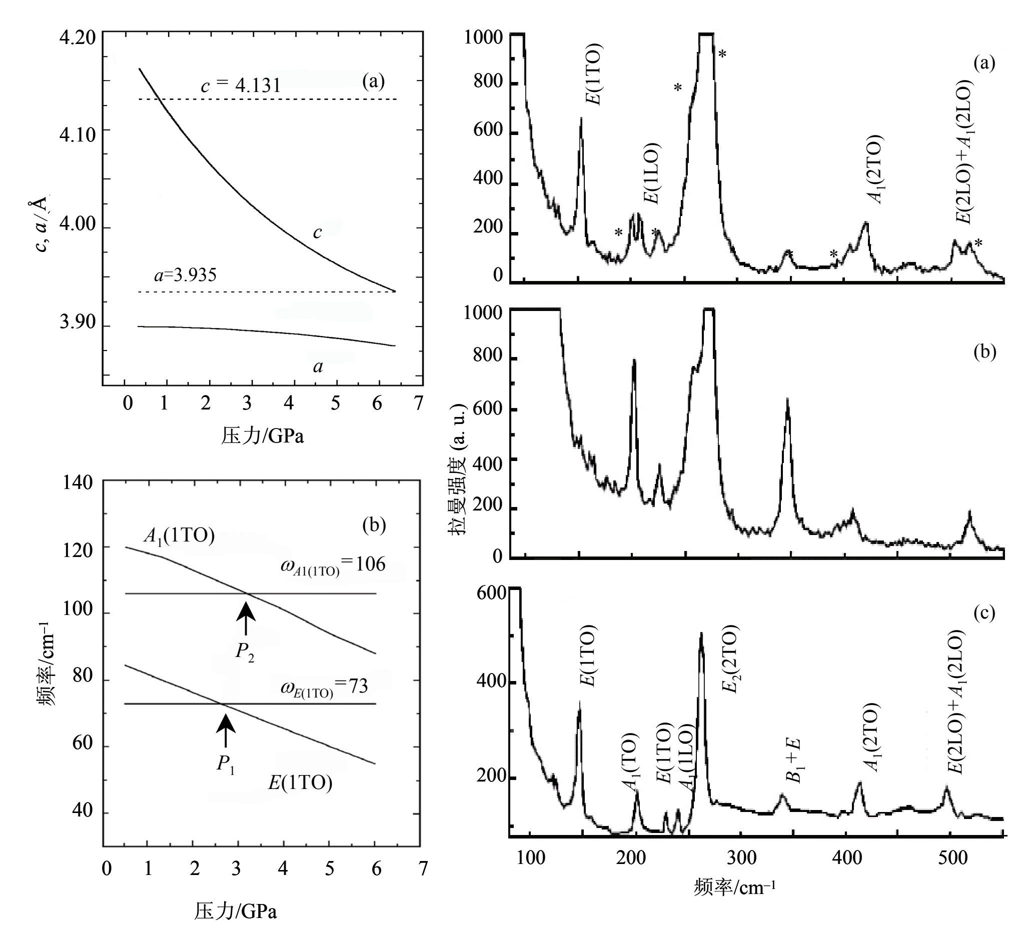


图 14-5-1　(a)$PbTiO_3$ 单晶的晶格常量 a 和 c 的压力关系，(b)在 Pt-$SrTiO_3$ 衬底上生长的 $PbTiO_3$ 薄膜的低频拉曼光谱压力依赖关系[105].

图 14-5-2　(a)$PbTiO_3$/$NdGaO_3$ 拉曼谱，(b)$NdGaO_3$ 衬底拉曼谱(所有的峰已在(a)中以*号标出)，(c)是由(a)和(b)差谱得到的 $PbTiO_3$ 膜的拉曼谱[124].

$PbTiO_3$ 单晶的横向光学声子和水静压力之间具有关系[125]

$$\omega_{\rm TO}^2 = \omega_0^2(1 - P/P_{\rm c}) \tag{14.5.1}$$

其中 ω_0 是压力等于零时软模的频率，$P_{\rm c}$ 是软模频率 $\omega_{\rm TO}$ 趋于零时的临界压力. 图 14-5-1(b)给出了 $PbTiO_3$ 单晶 E(1TO)和 A_1(1TO)模的水静压力依赖关系. 两条水平线 $\omega_{E(1{\rm TO})}$ = 73 cm^{-1} 和 $\omega_{A_1(1{\rm TO})}$ = 106 cm^{-1} 是 $PbTiO_3$ 膜的振动模频率，P_1 和 P_2 是相交

的压力，它们比较接近．估算膜中的压应力约为 2.6 GPa，与 X 射线衍射测量的 0.75 GPa 具有较大的差异．显然拉曼散射比 X 射线衍射在确定与热处理，晶粒生长有关的局域室温非中心相则更加灵敏[126].

铁电材料自发极化和晶格参量具有如下关系[127]:

$$P_s^2 \propto [(c/a)-1] \tag{14.5.2}$$

在薄膜中四方性 c/a 的减小说明薄膜的自发极化比体块的小，薄膜的 T_c 下降和 E(1TO), A_1(1TO)模的软化体现了铁电性的弱化效应.

对激光脉冲淀积(PLD)技术在$NdGaO_3$衬底上制备的$PbTiO_3$膜以拉曼散射测量研究了声子特性[128]．图14-5-2给出了$NdGaO_3$衬底以及$PbTiO_3/NdGaO_3$异质结构的拉曼光谱．图14-5-2(b)谱与(a)谱相减获得$NdGaO_3$上生长的$PbTiO_3$膜的拉曼差谱(图(c))．图中清楚地记录了四个振动模：96 cm^{-1}(E(1TO)), 150 cm^{-1}(A_1(TO)), 364 cm^{-1}(A_1(2TO)) 和447 cm^{-1} (E(2LO)+A_1(2LO))．与$PbTiO_3$单晶的拉曼光谱相比，E(1TO)模的频率向高频方向移动了7 cm^{-1}，出现了声子的硬化．这种频率蓝移有关的声子硬化现象归于$NdGaO_3$衬底对$PbTiO_3$膜施加了压应力．压应力使拉曼模产生蓝移，而张应力使拉曼模产生红移．频移愈大，则受到的应力也愈大．通过拉曼谱线的频移可表征待测样品所受应力的类型和大小.

表 14-5-1 $PbTiO_3$(PT)单晶和薄膜的拉曼振动模比较 (频率单位: cm^{-1})

拉曼声子模	PT 单晶 (0GPa)[116]	PT 单晶 (2.6GPa)[113]	PT 膜 /Si[118]	PT 膜 /Pt/$SrTiO_3$[94]	PT 膜 /$NdGaO_3$[117]
E(1TO)	89	73	83	73	96
A_1(1TO)	127	106	109	106	150
E(1LO)	128		149	140	170
A_1(1LO)	215				190
E(2TO)	221	212	214	207	215
B_1+E	290	287	288	289	290
A_1(2TO)	364	325	354	344	364
E(2LO)+A_1(1LO)	445		454		447
E(3TO)	508	524	503	506	
A_1(3TO)	651	611	630	630	
E(3LO)	717	722	713	734	
A_1(3LO)	797		770	772	

表 14-5-1 给出了不同压力下的 $PbTiO_3$ 单晶和不同衬底上制备的 $PbTiO_3$ 膜的

拉曼声子模. 其中 B_1+E 是哑模, 它几乎不随样品的周围环境的变化而改变.

由压电方程得到自发极化增量和外应力之间的关系

$$\Delta P_s = d_{31}P_1 + d_{31}P_2 + d_{33}P_3 \tag{14.5.3}$$

其中 d_{31}, d_{33} 分别是压电张量 xy 和 zz 分量, P_1, P_2, P_3 分别是沿晶格基矢 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 方向的应力. 在水静压力下样品受到三维压应力($P_1 = P_2 = P_3 = P$), 极化增量变成

$$\Delta P_s = (2d_{31} + d_{33})P \tag{14.5.4}$$

在具有择优取向的外延膜情形, 膜受到衬底施加的平面应力: 压应力或者张应力, 取决于衬底的晶格参量是小于还是大于膜的晶格参量. 这时式(14.5.4)的自发极化增量和外应力之间为$\Delta P_s' = 2d_{31}P'$.

根据实验得到和理论计算的 $PbTiO_3$ 的相关参量[129]: $\sigma_c = 12.1 \times 10^9\ N \cdot m^{-2}$; $\omega_0 = 89\ cm^{-1}$(表 14-5-1 中 E(1TO)模); 压电系数 $d_{31} = -2.5\times10^{-12} C \cdot N^{-1}$ 和 $d_{33} = 11.7\times10^{-12} C \cdot N^{-1}$; 顺度系数 $s_{11} = 7.2 \times 10^{-12}\ m^2 \cdot N^{-1}$ 和 $s_{12} = -2.1\times10^{-12} m^2 \cdot N^{-1}$, 说明沿(001)的应力与沿(100), (010)方向的应力起着相反的作用. 当水静压力增加时 $PbTiO_3$ 的极化减小[130,131], 软模频率产生下移; 只考虑平面压应力时极化则增加, 导致软模频率上移.

由方程(14.5.1)和(14.5.4)得到软模频率和自发极化增量之间的关系

$$\omega_{TO}^2 = \omega_0^2 \left[1 - \frac{\Delta P_s}{(2d_{31} + d_{33})P_c}\right] \tag{14.5.5}$$

将式(14.5.4)代入, 则有

$$\omega_{TO}^2 = \omega_0^2 \left[1 - \frac{2d_{31}P'}{(2d_{31} + d_{33})P_c}\right] \tag{14.5.6}$$

其中

$$P' = (1 - \omega_{TO}^2 / \omega_0^2)(2d_{31} + d_{33})P_c / 2d_{31}$$

由表 14-5-1 可知, 生长在 $NdGaO_3$ 衬底上的 $PbTiO_3$ 膜的 E(1TO)模与单晶的软模相比上移了 7 cm^{-1}. 将上述 $PbTiO_3$ 的相关参量代入, 得到该 $PbTiO_3$ 膜受到的平面应力 2.6 GPa. 按照 $PbTiO_3$ 四方相的应变-应力关系 $S_j = \sum s_{ij}\sigma_j$ (j=1, 2, 3, 其中 s_{ij} 是弹性顺度系数), 得到的应变等于 1.3%. 显然 E(1TO)模的硬化归因于 $PbTiO_3$ 膜受到的平面应力以及压电效应的结果.

14.5.2　KNO_3膜的铁电相的有限尺寸效应

KNO_3 铁电膜是制备随机存储器(RAM)的原材料，其寻址电压和膜的厚度有关，一般在 2~6V 之间；其开关时间达到 2 ns[132,133]．在块体 KNO_3 的温度-压力相图上，1 个大气压下，温度从低到高 KNO_3 的相区：相Ⅱ(0~113 ℃)→相Ⅲ(113~120 ℃)→相Ⅰ(120~340℃)→液相(340℃以上)．相Ⅲ是一个重入相(类似于我们在第 13 章介绍的液晶重入相)，只有当 KNO_3 单晶冷却时该铁电相才出现，而且温区很窄，大约 7℃ [134]．当 KNO_3 制成薄膜时，相Ⅲ(铁电相)的温区扩展至较大范围：从低于 0~130℃ [135]．对于薄膜时相Ⅲ的稳定性的增加，提出了不同的机制．早期的研究认为归于膜淀积后冷却过程中膜和衬底的微分收缩引起的水静压力或者单轴应力的结果[135,136]；后来的研究认为是由于大的表面电场和氧化学计量比的结果[137]．

KNO_3 的铁电相(相 III)是有序的结构，具有空间群对称性 C_{3v}^5 ($R3m$)．总的正则振动模为 $4A_1+A_2+5E$ ($4\Gamma_1+\Gamma_2+5\Gamma_3$)，其中声学声子模为 A_1+E，其余的是光学声子模：$3A_1+A_2+4E$．这些光学声子中，$2A_1+2E$ 是离子型的，涉及 K^+离子相对于刚性的 NO_3^- 离子的不同向的运动．A_2+E 相应于 NO_3^- 离子的旋转运动，A_2 围绕铁电轴旋转，是个哑模，红外和拉曼均不活性；E 是围绕垂直于铁电轴的任一个轴旋转的模．余下的 $2A_1+2E$ 是 NO_3^- 离子内的共价振动．4 个 E 模中两个处于 100 cm^{-1}，每个分裂成 TO+LO 对．这四个极性光学模在 KNO_3 体单晶下只观察到一个位于 120 cm^{-1} 的宽峰．图 14-5-3(A)是 KNO_3 单晶的拉曼谱，曲线(a)处于相 I，曲线(b)和(c)处于相 III，图上非常清楚地记录了宽峰结构，中心频率处于 120 cm^{-1} 的 $E(\Gamma_3)$模．相 II 具有霰石结构，空间群为 D_{2h}^{18} ($Pnma$)，每个原胞中具有四个结构单元．相 I 的空间群为 D_{3d}^6，每个原胞中具有两个结构元，因此预言总的光学模：$\Gamma_1+3\Gamma_2+4\Gamma_3+3\Gamma_4+2\Gamma_5+5\Gamma_6$ [138]，与实验测量的$\Gamma_1+3\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_6$ 的结果不吻合[139]．值得指出 KNO_3 和 $NaNO_3$ 在压力下均为以自发极化为序参量的本征铁电体，当从相 I 变到相 III 时，它们的结晶原胞的尺寸没有改变．从群论分析得到 KNO_3 相 I 和相 III 的声子模列于表 14-5-2．该表说明相 I 和相 III 的声子模的数目相等．KNO_3 和 $NaNO_3$ 相比，后者在压力下观察到相 III 中的Γ_1 声子和相 I 中的Γ_4 声子的软化特性，前者属于更为有序-无序型，没有观察到软模．

表 14-5-2 说明相 I 的光学声子为$\Gamma_1+\Gamma_2+3\Gamma_3+2\Gamma_4+\Gamma_6$，实验上观察到$\Gamma_1+3\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_6$ 模比我们群论预言的少Γ_2 和Γ_4．从对称性上考虑，Γ_2 是拉曼和红外禁止的．

Γ_4 模在红外谱上处于 100 cm^{-1}，其拉曼谱则没有报道．相 I 的空间群应该是：平均为 D_{3d}，局部为 C_3(Z=1)．也就是说，假如邻近的原胞是同相有序时，结构对称是 C_{3v}；如果邻近的原胞是不同相有序时，结构对称为 D_{3d}；如若邻近的原胞是无序时，结构对称为 C_3．标准的商群和点群表不能给出正确的振动模数目和对称

性[140]，这是因为该表没有计及无序结构.

表 14-5-2　KNO3 相 I 和相 III 的声子模

相 III	相 I
$4\Gamma_1$	$\Gamma_1+2\Gamma_4$(光学声子)+ Γ_4(声学声子)
Γ_2	Γ_2
$5\Gamma_3$	$3\Gamma_3+\Gamma_6$(光学声子)+ Γ_6(声学声子)

图 14-5-3 给出了 KNO_3 单晶和薄膜的拉曼光谱. 薄膜的制备是在玻璃衬底上温度在 400℃下通过气相输运淀积完成的. 图 14-5-3(A)显示的 KNO_3 单晶谱上Γ_3 声子峰是宽而无结构的线型，从 100 cm^{-1} 延伸至 140 cm^{-1}，中心峰位于 120 cm^{-1}. 低频模Γ_3 是一个宽的谱峰，可能和氧空位敏感，是和 BO_3 旋转有关的振动模[135]，KNO_3 因单晶中缺乏氧化学计量比导致声子模的宽化. 分图(B)是 120℃下 260 nm 厚度 KNO_3 薄膜的拉曼光谱，相 II 和相 III 的结构均显示了出来. 由于淀积膜的表面没有钝化保护层，膜表面的水气能够产生相 III-相 II 转变. X 射线衍射研究表明在 KNO_3 膜中相 II 和相 III 共存[141]. 可以看出相 II 在低温下的拉曼谱线很强，这是由于大气中的水蒸气引起相 II 畴的成核. 分图(B)中箭头表示的四个拉曼峰 92 cm^{-1} (TO), 97 cm^{-1} (LO), 107 cm^{-1} (TO), 113 cm^{-1} (LO)当薄膜冷却到室温以下，或者暴露在高温湿气中时消失. 它们被解释为相 III Γ_3 TO-LO 对，其他 的峰则属于相 II 的拉曼谱线，它们是: 83 cm^{-1} (Γ_3), 103 cm^{-1} (Γ_3), 123 cm^{-1} (Γ_3), 133 cm^{-1} (Γ_5) 和 137 cm^{-1}(Γ_1)(也看分图(C)和(D)). 这些谱线窄的线宽说明膜的表面/体积之比率小，膜相当光滑[142,143]. 上述四个拉曼峰 92 cm^{-1} (TO), 97 cm^{-1} (LO), 107 cm^{-1} (TO), 113 cm^{-1} (LO)在 KNO_3 单晶中没有观察到，而在 KNO_3 薄膜的相 III 中出现. 相对于 KNO_3 单晶中 120 cm^{-1} 产生了奇对称模的频移，偶对称模保持在相 II 中不受影响. 其原因归于表面电场. 相 III 的稳定(增宽温度范围)是由于表面电场，而不是压力的结果. 我们知道表面电场无需通过杂质、缺陷形成，可以通过表面自发极化的增加得以建立. 由关系式 $E=4\pi P$ 通过电致伸缩产生单轴应力，这样的应力不同于来自膜/衬底界面或者晶粒间界的外部非本征应力(经退火处理后即消失)，电致伸缩应力在退火后依然存在. 为确认这四个拉曼峰的横向和纵向成分，实验上采用的办法是: 稍微改变声子在薄膜中的传播角，这可以通过直接改变激光的入射角或者改变激光偏振，由膜的双折射性能实现. 从而可以增强 TO 散射减弱 LO 散射；或者减弱 TO 散射增强 LO 散射(见图 14-5-3(D)). KNO_3 薄膜中而不是在单晶中出现 $2\Gamma_3$(TO) + $2\Gamma_3$(LO)的原因在于: 薄膜表面强的表面电场能够通过电光张量对拉曼张量产生贡献，增加 LO 声子的强度[144].

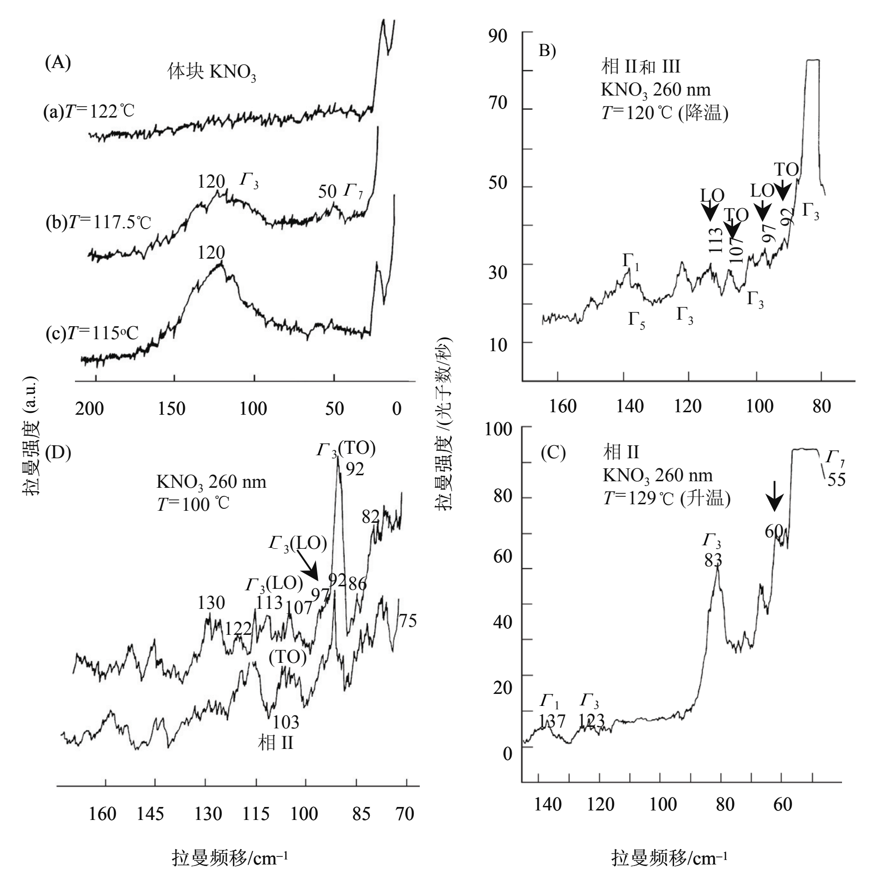


图 14-5-3　(A)KNO_3体块的拉曼光谱[139], (B) 260 nm KNO_3薄膜在第 II 和第 III 相 120℃冷却的拉曼光谱, (C) 260 nm KNO_3薄膜在第 II 相 129℃加热的拉曼光谱, (D) KNO_3薄膜在100℃下拉曼光谱, 声子的传播旋转增强了Γ_3 (TO)模的散射截面, 减小了Γ_3 (LO)模的散射截面, 薄膜拉曼光谱的测量是采用柱面透镜完成的[137].

1kbar 的水静压力能够在体块材料的居里温度以上稳定铁电相 20℃[145], 相当多的较软晶体的光学声子的压力导数具有 1.0 cm^{-1}/kbar 数量级[146]. 由此判断KNO_3膜的压力小于 1kbar, 因为所有的相 II 的声子频率和 KNO_3单晶中的频率在±1cm^{-1} 内吻合. 用每千巴改变温度 20℃来估计, 由于压力引起的相变温度改变的最大值为 20℃. 实验上发现当 KNO_3的膜厚从 100 μm 减薄至 250 nm, 相 II-相 III 相变温度改变 55℃[128]. 因此可以解释相变温度变化的一半归于压力缘故.

氧非化学计量比是稳定相III的又一个重要而直接的原因. $LiTaO_3$中具有 0.6%氧空位, 引起了 T_c 6.5℃的变化[147], $SrTiO_3$ 中 $10^{20}/cm^3$ 的氧缺陷移动了相变温度25.5℃ [148]. 残余气体分析表明 KNO_3薄膜中的氧化学计量比超过以上数值, 由于氧缺陷引起相变温度约改变达到大约 40℃.

14.5.3　$SrTiO_3$薄膜一级拉曼散射的应变效应和软模硬化的电场效应

除了晶格失配和氧空位对晶格动力学的影响外，应力、应变和电场对薄膜的晶格振动谱产生重要的影响，有关它们对$SrTiO_3$(STO)薄膜和$KTaO_3$的拉曼光谱、晶格动力学、相变等的影响进行了许多研究[149~154].

STO 薄膜是透明的材料，它的拉曼光谱的测量相当困难，采用金属氧化物双层拉曼散射技术(MOBRS)，将导电的金属氧化物作为光反射器，能够在室温下观测 STO 薄膜的拉曼信号[149]. 运用脉冲激光淀积(PLD)技术制备 STO 薄膜. 先在$LaAlO_3$(LAO)单晶衬底上淀积一层 0.35 μm $SrRuO_3$(SRO)膜，然后淀积$SrTiO_3$膜. SRO 缓冲导电层用做光反射器，屏蔽来自 LAO 衬底的拉曼信号. STO 和 SRO 层之间的晶格常量失配约 0.64%，在 STO 层中产生小的平面张应力. 图 14-5-4 记录了该结构的拉曼光谱. 拉曼散射的几何组态是这样选定的：让 z 轴垂直于膜面，x, x', y, y'轴分别平行于 LAO 衬底的[100], [110], [010], $[1\bar{1}0]$轴. 分图(A)示出 STO 膜在低温 $T = 5$ K 下的拉曼谱线，其中 R 是单晶的结构模，*号表示缓冲导电层 SRO 的拉曼模，箭头表示布里渊区中心的光学声子 TO_2, TO_3, TO_4. 可以看出 TO_2 具有明显的方诺(Fano)不对称线型，归于极性的声子模和微极化区极化起伏相互作用的结果.

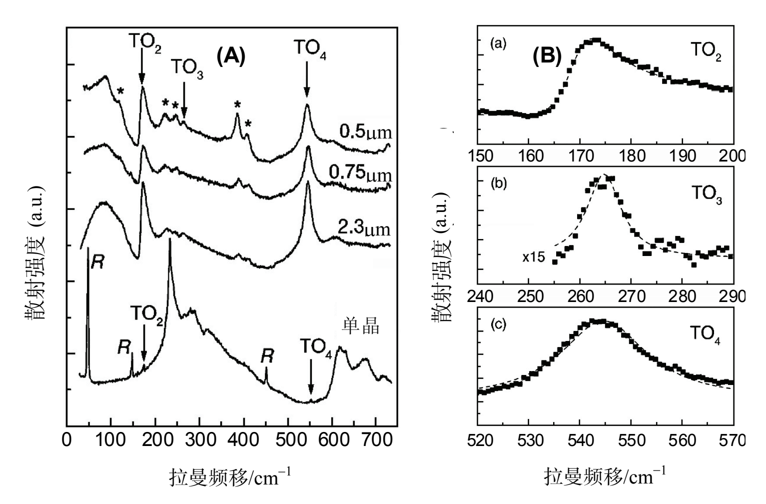


图 14-5-4　(A)$SrTiO_3$介电膜在低温 T=5 K 下的拉曼光谱，R 是单晶的结构模，“*”表示膜中的拉曼谱线，箭头表示布里渊区中心声子 TO_2, TO_3, TO_4, (B)中(a)是 2.3 μm $SrTiO_3$膜的 TO_2 声子的实验测量的不对称线型，虚线是拟合方诺线型的结果，(b)和(c)显示了 TO_3, TO_4 声子对称的线型[150].

体块 STO 的布里渊区中心光学声子具有奇对称性，是一级拉曼不活性的[155]，由二级拉曼散射信号和结构模 R 表征. 在薄膜情形这些声子变成活性. 图中横向

光学声子 TO_2, TO_3, TO_4 的频率分别位于 170 cm^{-1}, 264 cm^{-1}, 545 cm^{-1}. SRO 缓冲层的拉曼模由*号标记, 频率位于 118 cm^{-1}, 221 cm^{-1}, 247 cm^{-1}, 386 cm^{-1}, 408 cm^{-1} [156]. 由于布里渊区 R 点在相变时折叠到布里渊区中心, 105 K 以下结构模成拉曼活性. 图上 STO 单晶出现非常弱的 TO_2 和 TO_4 模, 这是归于晶体中存在的杂质.实际上 STO 单晶反转对称性的破缺可以通过杂质和缺陷、Ca 掺杂、外加电场、外应力实现. STO 薄膜中出现强的 TO 模, 说明膜的晶体对称性降低. 其原因是 STO 膜和 SRO 层间的晶格失配(0.64%)可在一个较宽的厚度范围(0.2~2.5μm)诱发应变. 作为一个例证, 晶格失配引起的应变会在拉曼谱上出现 TO_3 哑模.

为了清楚地研究 TO_2, TO_3, TO_4 声子的线型, 14-5-4(B)放大了这些声子的拉曼谱线. TO_2 和 TO_4 是极性声子模, TO_3 是非极性声子模. 由于单声子和连续激发谱的相互作用, 极性声子模呈不对称的线型, 非极性声子模呈对称的线型, 然而 TO_4 极性声子模却呈对称的线型, 可能的原因是该声子的能量较高, 连续激发谱的态密度在该频率大大降低的缘故. TO_2 声子的线型的不对称性反映了拉曼峰的高能边强度增加, 低能边强度下降, 形成了低能边的陡峭切割. 曲线(a)中的虚线是实验拟合方诺方程的结果[157]

$$I(\omega) = A\frac{[q+E(\omega)]^2}{1+E^2(\omega)} \tag{14.5.7}$$

式中 $E(\omega) = 2(\omega - \omega_0)/\Gamma$, ω_0 是没有相互作用的声子频率, Γ 是声子线宽, A 是振幅, q 是反对称参量方诺系数. 这里不对称的切割在低能边, q 则为正值, 这和第 10 章介绍的 BiSrCaCuO 高温超导体的 290 cm^{-1}(A_{1g})声子情形一样, 不对称的切割也处在低能边; 与 YBaCuO、Hg-1223 超导体情形不一样, 不对称的切割处在 116 cm^{-1} (A_{1g})和 340 cm^{-1}(B_{1g})声子峰的高能边, 以及 265 cm^{-1}(A_{1g})和 400 cm^{-1}(A_{1g})的高能边. 分立声子和连续谱(包括双声子)的相互作用引起的方诺不对称线型广泛地出现于许多系统, 可以参阅本书第 6 章节有关声子相互作用的方诺效应和费米共振.

由于光学声子不与静态极化产生相互作用, STO 薄膜的 Fano 效应很可能归于 TO_2 声子和微极化区的极化起伏相互作用的结果. 这些微极化区来自杂质和非化学计量比有关的氧空位, 后者则起主导作用. 实验发现 $KTaO_3$ 单晶围绕氧空位的偶极微区密度达到 10^{17}/cm^3 [153], STO 薄膜中氧空位的密度也达到这一量级.

为了研究电场对 STO 拉曼模的影响, 如图 14-5-5(a)右上角插图所示, 样品系统由多层结构构成: ITO/STO/SRO/STO 晶体, 通过 PLD 技术在 STO 晶体上制备 ITO/STO/SRO 多层结构. 在液晶盒中常用的铟掺杂氧化锡 ITO 作为上电极, 同时可以进行介电常量的低频测量. SRO(0.35μm)既作下电极, 又起到如前所述的光反射器屏蔽来自 STO 衬底的拉曼信号的作用. STO 膜的厚度为 1 μm. 电场沿垂直于膜的 z 轴方向外加在上下两个电极上. 外加的直流电压提供高达 $E = 25\times10^4$ V/cm

的击穿电场. 拉曼光谱的测量是在近 90°的背散射组态下完成的.

图 14-5-5(a)示出 $T = 5$ K 下没有加电场(实线)和加电场(虚线)时 STO 膜的拉曼光谱. 电场等于 0 时, 记录了 40 cm^{-1} E 硬模光学声子, 加电场后 E 模强度下降, 并在 63 cm^{-1} 出现 A 模. 拉曼模的强度随温度的变化关系示于图 14-5-5(b). 在 105 K 以下, 体块 STO 晶体的软模声子分裂成 A_{2u} 和 E_u 对称的拉曼不活性模. 当晶体掺杂或者加上电场后, 晶体的中心对称破缺从而允许进行一级拉曼散射[153,158,159]. 薄膜情形, 在强的电场下 E 模的非零拉曼张量是 α_{xz}, α_{yz}, A 模的非零拉曼张量是 α_{zz}, 相当于 STO 单晶沿 z 轴方向外加电场时的 E 模和 A_1 模[158,159]. 所以 E 和 A 声子是 TO_1 软模的极化方向分别垂直于和平行于外加电场的分量. 低温下 E 模和 A 模分别源于 STO 单晶的 E_u 和 A_{2u} 声子, 它们在低电场下通过四方畸变诱发了分裂. 图 14-5-5(c)是不同外场下软模声子频率的温度依赖关系. 根据吉布斯自由能和 LST 关系, 软模频率和极化有如下关系[160]:

$$\omega_{TO_1}^2(T,P) = \omega_{TO_1}^2(T,0) + \Lambda[3\xi P^2 + 5\eta P^4] \tag{14.5.8}$$

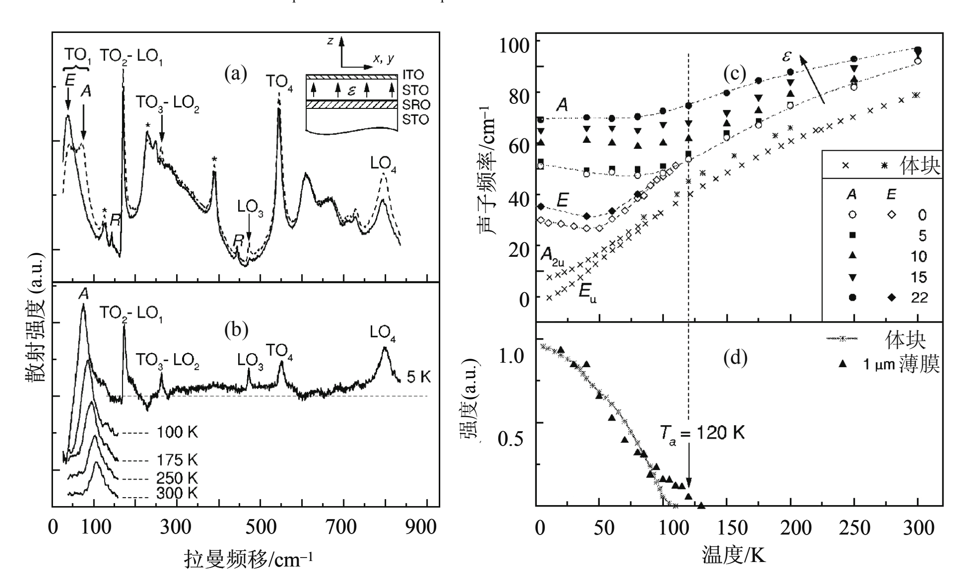


图 14-5-5　(a)实线和虚线分别表示 1μm $SrTiO_3$(STO)膜在低温 $T = 5$ K 下没有加电场和垂直于膜面加 22×10^4 V/cm 电场测量的拉曼光谱, E 和 A 表示软模分量, R 表示结构模, “*”表示缓冲层 $SrRuO_3$(SRO)的光学声子, 右上角的插图表示生长在 $SrTiO_3$ 衬底上 ITO/STO/SRO 三层结构, (b)电场 E=22×10^4 V/cm 下的拉曼谱扣除 $E = 0$ 的拉曼谱的温度依赖关系, (c)不同外加电场下 TO_1 声子的频率−温度依赖关系. 虚线为观察清楚画出的, 垂直虚线显示了 $T = 120$ K 时出现立方−四方相变. 体块 STO 的软模的温度依赖关系以“*”[158,159]和“ × ”[161]表示, (d)R 结构模 144 cm^{-1}, 444 cm^{-1} 归一化的平均强度的温度依赖关系, “*”表示 STO 单晶的温度关系, 其相变温度较低(= 105 K)[151].

其中Λ, ξ, η是极化率展开的参量. P 是极化, 或者是自发极化 P_s, 或者是外电场诱发的极化 P_E. 随温度的降低, 软模频率降低, STO 薄膜 E 模, A 模的软模频率分别饱和在 40 和 63 cm^{-1}, 而不像 STO 单晶的 E_u 模和 A_{2u} 模分别饱和在 13 cm^{-1} 和 20 cm^{-1}. 随外场加大 E 和 A 声子的频率上移, 声子产生硬化, 而且沿电场方向极化的 A 声子更强. 低温下 A 声子频率对于电场(= 25×10^4 V/cm)增加了 30%, 在整个测量的温度范围(5~300 K)观察到了电场诱发的软模硬化, 显然完全不同于 STO 单晶情形, 软模在 80 K 左右即消失[158,159]. 5 K 低温下 STO 膜的 A, E 软模的分立为 23 cm^{-1}, 这是 STO 晶体中软模分立的两倍[161], 在薄膜结构相变温度 120 K 下分立消失, 而在 STO 晶体情形分立则在 105 K 消失(见图 14-5-5(d)).

薄膜外加电场下软模声子的硬化的原因从原理上分析是由于膜的衬底晶格失配在膜里产生的应变, 以及界面不连续性产生的去极化场. 由于前述的 STO 膜和 SRO 间的晶格失配很小(0.64%), 界面效应也很弱, 模的硬化很可能是由样品中的本征缺陷氧空位引起的, 它们来自杂质和非化学计量比[162,163]. 氧空位导致局域极性区, 具有一个准静态的自发极化 P_s[153]. 该自发极化按式(14.5.8)的关系增加 STO 膜的软模频率. 外加场 $E=0$ 时, 理想的顺电 STO 晶体的自发极化 $P_s=0$, 从理论的计算以及 $KTaO_3$ 晶体掺 Li 出现的软模硬化[154, 160, 164], STO 膜的软模频率 $\omega_{TO_1}(T, P_s)$和晶体的软模频率$\Omega_{TO_1}(T)$之间具有如下关系[151]:

$$\omega_{TO_1}^2(T, P_s) - \Omega_{TO_1}^2(T) \propto \left\langle P_s^2(T) \right\rangle \tag{14.5.9}$$

式中$\left\langle P_s^2(T) \right\rangle$是与软模声子的波长可比的线度上进行平均的极化的平方值. 外场对膜中软模的影响是考虑场E的奇次幂诱发的附加极化P_E展开的结果. 低温下由于膜中的软模比晶体中的软模硬得多, 自发极化 P_s 的影响则很大, ω_{TO1}和$\Omega_{TO1}(T)$之间相差30~40 cm^{-1}, 相当于ω_{TO1}增加到3倍. 外场的影响与局域极性区的贡献相比相对地小. 在高温情形, 没有加电场时薄膜和单晶的软模频率接近, 这时膜中电场诱发的附加极化 P_E可以和自发极化 P_s相比. 因而 STO 薄膜中软模的硬化和局域极性区的浓度有关, 也与氧空位有关的电偶极矩间的空间关联的修正有关. 局域极化使得 STO 薄膜的中心对称破缺, 导致了光学声子的拉曼活性.

14.6 磁性膜多层膜和铁磁线阵列布里渊散射

14.6.1 磁性薄膜中静磁体模、表面模和自旋波的色散

自旋波的概念是由布洛赫提出的, 在磁介质的基态以上具有最低位磁能态[165]. 布洛赫预言三维铁磁体在低温下的磁化偏离零温下的 $T^{3/2}$ 关系, 而是呈平均场给出的指数关系. 在宽的波数范围($30<k<10^6$ cm^{-1}), 自旋波几乎由此偶极互

作用确定的，推迟效应可以忽略，这样的自旋波称为偶极静磁自旋波，或者称为静磁模. 由于磁偶极互作用的各向异性，自旋波的频率和相对于静态磁化取向的波矢取向有关，在大的波矢值，交换互作用不能忽略时，则称为偶极交换自旋波.

磁化矢量 $\boldsymbol{M}$ 的动力学可以由朗道-栗夫席兹转矩方程予以描述[166]

$$-\frac{1}{\gamma}\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{M}\times\boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}} \tag{14.6.1}$$

其中γ是电子自旋回转磁比的模量($\gamma/(2\pi)$=2.8 MHz/Oe)，$\boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}}$ 是有效磁场. 磁化矢量具有关系 $\boldsymbol{M}=\boldsymbol{M}_{\mathrm{s}}+\boldsymbol{M}_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{R},t)$，其中 $\boldsymbol{M}_{\mathrm{s}}$ 是饱和磁化，$\boldsymbol{M}_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{R},t)$是可变磁化矢量，$\boldsymbol{R}$ 是三维半径矢量. 由于 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{eff}}$ 和 $\boldsymbol{M}$ 有关，方程(14.6.1)是一个非线性方程. 如果 $\boldsymbol{M}_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{R},t)$ 比 $\boldsymbol{M}_{\mathrm{s}}$ 小，也就是磁化进动角较小，则 $\boldsymbol{M}_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{R},t)$可以展开为磁化平面波或自旋波的级数($\boldsymbol{q}$ 是三维波矢)

$$\boldsymbol{M}_{\mathrm{a}}(R,t)=\sum_{\mathrm{q}}\boldsymbol{M}_{\mathrm{q}}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}qR} \tag{14.6.2}$$

图 14-6-1 给出了磁性膜中的自旋波振动模，磁化 $\boldsymbol{M}$，平面内波矢 $\boldsymbol{q}$ 三者之间的拓扑关系. 其中显示了三种不同的几何关系，出现三种不同的表面模和体模. 第一种是磁化 $\boldsymbol{M}$ 和平面内波矢 $\boldsymbol{q}$ 均在膜面内，并且两者互相垂直，这时出现静磁表面模(MSSM)，或者称为达门-埃希巴赫(Damen-Eshbach)模；第二种是 $\boldsymbol{M}$ 垂直于膜面，出现正向静磁体模(FVMSW)；第三种是 $\boldsymbol{M}$ 和 $\boldsymbol{q}$ 在膜面内共线，出现背向静磁体模(BVMSW)，该模具有负的色散关系，其群速反平行于波矢.

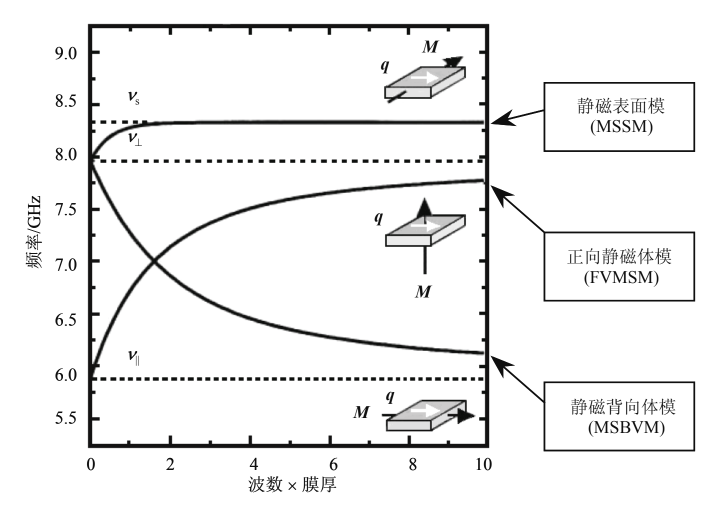


图 14-6-1　磁性膜中自旋波振动模与磁化 $\boldsymbol{M}$ 方向，平面内波矢 $\boldsymbol{q}$ 的拓扑关系. ν_{s} 是半无限空间表面自旋波的频率，$\nu_{\perp}$，和 $\nu_{\parallel}$ 分别是波矢垂直和平行于外场的体自旋波频率.

在无限铁磁介质中偶极交换自旋波的色散关系由赫林-基特尔公式给出[167]

$$\omega=\gamma[(H+\frac{2A}{M_s}q^2)(H+\frac{2A}{M_s}q^2+4\pi M_s\sin^2\theta_q)]^{1/2} \tag{14.6.3}$$

其中 A 是交换劲度系数, H 是外加磁场, θ_q 是波矢方向和静态磁化之间的夹角.

在厚度为 d 的磁性薄膜介质中, 由于无限介质中的平移不变性破缺, 自旋波谱受到修正. 在笛卡儿坐标系, x 轴垂直于膜面, 外场和磁化矢量方向沿 z 轴. 长波长极限下($q_{\|}d$<1), 磁性薄膜中自旋波频率近似的对角化表示可以写为[168]

$$\omega_p=\gamma[(H+\frac{2A}{M_s}q^2)(H+\frac{2A}{M_s}q^2+4\pi M_sF_{pp}(q_{\|}d)]^{1/2} \tag{14.6.4}$$

$$q^2=q_y^2+q_z^2+(\frac{p\pi}{d})^2=q_{\|}^2+(\frac{p\pi}{d})^2 \tag{14.6.5}$$

其中 $F_{pp}(q_{\|}d)$是偶极-偶极相互作用矩阵元.

在无限宽度的薄层磁介质情形, 如果忽略 A 的影响(A=0), 则最小厚度(垂直驻波自旋波的量子数 p=0)模的色散关系, 即偶极表面模的达门-埃希巴赫模的色散关系有[169]

$$\omega_{DE}=\gamma[H(H+4\pi M_s)+(2\pi M_s)^2(1-e^{-2q_{\|}d})]^{1/2} \tag{14.6.6}$$

这里 $q_{\|}$ 是波矢平行分量. d 是膜的厚度. 如果在膜的平面内磁化, $q_{\|}\perp M_s$, 自旋波模分成两类: 一类是电偶极子为主的表面波(p=0), 另一类是交换为主的厚自旋波模或者是垂直驻波自旋波(PSSW)模(p>0). 对于前者, 频率由方程(14.6.4)求得; 对于后者 PSSW 模(p>0)的频率近似地由如下的公式求得

$$\omega_p=\gamma\left\{\left[H+\frac{2A}{M_s}q_{\|}^2+\frac{2A}{M_s}\left(\frac{p\pi}{d}\right)^2\right]\right.$$
$$\left.\times\left[H+\left[\frac{2A}{M_s}+H\left(\frac{4\pi M_s/H}{p\pi/d}\right)^2\right]q_{\|}^2+\frac{2A}{M_s}\left(\frac{p\pi}{d}\right)^2+4\pi M_s\right]\right\}^{1/2} \tag{14.6.7}$$

在有限宽度的薄层磁介质线情形, 由于磁偶极相互作用是长程的, 一定位置的磁场强度不仅由该点附近的动态磁化决定, 而且和远离该点的动态磁化的空间分布有关. 因而由磁线侧壁引起的有限尺寸效应, 使得伴随线的量子化模的偶极场不同于具有相同波矢的无限宽度磁膜中达门-埃希巴赫模的偶极场. 需要对该场

进行校正. 对于足够高的量子数的那些模(p 和 n 远大于 0), 这种校正较小, 可以忽略; 然而对于最低的均匀模((p=0, n=0), 对于长的磁介质线, 可以考虑线的截面是椭圆形将有限尺寸效应计及进去, 这时动态偶极场是均匀的. 相应的色散关系有[170]

$$\omega = \gamma[(H + (N_x - N_z)4\pi M_s)(H + (N_y - N_z)4\pi M_s)]^{1/2} \tag{14.6.8}$$

其中 N_x, N_y, N_z 是沿磁线截面的 x, y, z 方向的去磁因子(沿磁线轴方向的去磁因子 N_z 忽略不计). 式(14.6.6)不适用于矩形截面情形, 因为动态去磁场不均匀. 然而由于前述的磁线的厚度远小于宽度($d \ll w$), 在线的大部分区域, 去磁场近似均匀, 这和矩形棱镜中去磁场的解析解相一致[171]. 相应的去磁因子 $N_y = 2d/(\pi w)$, $N_x = 1 - N_y$, $N_z = 0$. 计算的 N_y 值和静态测量的结果吻合.

14.6.2　磁性膜多层膜的布里渊光谱

布里渊散射在 Fe/Cr/Fe 多层膜中发现反铁磁(AFM)的夹层耦合[172]. 随后对半导体硅衬底上制备两层铁磁膜中间夹一层没有磁性的材料(其中夹层具有不同的取向[100], [111], 厚度在几十单原子层范围变化)构成的多层膜如 Fe/Cu/Fe 系统, 布里渊散射发现两层铁磁膜之间的交换耦合, 两层铁磁膜间的双线性交换耦合是正值[173~175]. 采用 Si(111)7×7 作为衬底(基于在传感器和电子自旋器件等方面的可兼容性应用考虑), 对几个不同的多层膜系统测量了布里渊谱, 计算了布里渊散射截面: Fe/Au/Fe[176], Co/Cu/Co 和 Co/Au/Co[177], Fe/Cu/Fe[178]. 对不同层厚度 d_{Co} 和 d_{Ti} 以及调制周期 n 的$[\mathrm{Co}(d_{\mathrm{Co}})/\mathrm{Ti}(d_{\mathrm{Ti}})]_n$ 金属磁性多层膜(d_{Co} = 1, 2, 2.5, 3.5 nm; d_{Ti} = 2.5 nm)的布里渊散射研究发现[179]: 当 d_{Co}>2.5 nm, 磁性呈铁磁性耦合; 当 $d_{\mathrm{Co}} \leqslant$ 2.5 nm 则呈反铁磁性耦合. 除了出现表面自旋波外, 在呈铁磁耦合的材料中观察到一个具有体特征的自旋波, 而在呈反铁磁耦合的材料中观察到两个具有体特征的自旋波.

假定双层铁磁膜中夹一层非磁层, 穿过铁磁层的动态磁化是均匀的, 膜平面是 xz 平面, 激光入射平面是 xy 平面, 只计及一级磁光效应(法拉第效应)下, 根据自旋波模型(涉及运动的矩阵方程和哈密顿公式), p 偏振的入射光沿 xy 平面的介电起伏张量为[180, 178]

$$\delta\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -KM_y \\ 0 & 0 & KM_x \\ KM_y & -KM_x & 0 \end{pmatrix} \tag{14.6.9}$$

其中 K 是复法拉第常数, M_x, M_y 分别是动态磁化的归一化 x 和 y 分量. 计及电场和

介电张量起伏的一级项，采用格林函数方法，在背散射几何组态下，光传播方程的解是散射电场δE[181]. 由于交叉极化，散射场只具有 z 分量

$$\delta E_z(x,y,t)=\delta\tilde{E}_z(y;k',\omega')\mathrm{e}^{\mathrm{i}(-k'x-\omega't)} \tag{14.6.10}$$

k'和ω'分别是波矢和散射场的 x 分量. $\delta\tilde{E}_z(y;k',\omega')$是散射场的振幅. 在自由表面散射场振幅具有

$$\delta\tilde{E}_z(y=0)=\frac{B_{01}+B_{02}}{2q_\perp^{\mathrm{s}}B_{02}}\frac{\omega_\mathrm{i}^2}{c^2}\sum_n\Big[A_{n1}F_n^+\frac{\mathrm{e}^{2\mathrm{i}q_n^\mathrm{i}y_n}-\mathrm{e}^{2\mathrm{i}q_n^\mathrm{i}y_{n-1}}}{2q_n^\mathrm{i}}+A_{n2}F_n^-\frac{\mathrm{e}^{2\mathrm{i}q_n^\mathrm{i}y_{n-1}}-\mathrm{e}^{2\mathrm{i}q_n^\mathrm{i}y_n}}{2q_n^\mathrm{i}}$$

$$+A_{n1}F_n^-(y_n-y_{n-1})+A_{n2}F_n^+(y_n-y_{n-1})\Big] \tag{14.6.11}$$

其中y_n和y_{n-1}是第n层和$n-1$层之间界面的坐标，ω_i是入射光频率，c是光速，$q_\perp^\mathrm{s}$是真空中散射光波矢的垂直分量，B_{01}, B_{02}, A_{n1}, A_{n2}, F_n^+, F_n^-是参考文献[180]中规定的系数. 第 n 层入射光波矢的垂直分量有

$$q_n=\left(\frac{\omega_\mathrm{i}^2}{c^2}\varepsilon_0^{(n)}-k^2\right)^{1/2},\mathrm{Im}\{q_n\}<0 \tag{14.6.12}$$

这里$\varepsilon_0^{(n)}$是第 n 层的介电常量. 在背散射几何组态，$q_n=q_{n\perp}$，$q_{n\perp}$是第 n 层散射光波矢的垂直分量，在双层情形，$n=2$，布里渊散射的微分散射截面正比于散射场的平方模，和玻色-爱因斯坦因子. 方程(14.6.11)右边四项代表的含义是：第一项是紧接着散射过程的另一个反射过程的反射；第二项是直接的散射过程；第三项是接着反射的散射过程；最后一项是接着散射过程的反射过程. 一个或多个界面均能引起光的反射，只是散射过程才使光和自旋波发生相互作用.

图 14-6-2 示出了不同厚度 Cu 插层的 Fe(111)/Cu(110)/Fe(111)/Si(111) 双层薄膜，在不同入射角度下的自旋波布里渊谱: (a)图是 Cu 层厚度等于 9 Å, (b)图是 Cu 层厚度为 18 Å 情形均在 1000 奥斯特(Oe)磁场下测量和拟合理论的结果. 图中波纹线是测量的结果，光滑的实线是运用磁性参量[180]，拟合上述理论模型得到的结果. 当 Cu 层厚度大于 6 Å，布里渊谱由声学自旋波模和光学自旋波模构成，前者动态磁化分量 M_x 和 M_y 呈同相进动，后者动态磁化分量 M_x 和 M_y 呈反相进动. 两个模之间的间隔与 Cu 层的厚度有关. 由(a)图可知，$d_{\mathrm{Cu}}=9$Å 时，声学模的最高峰的斯托克斯/反斯托克斯强度比呈不对称型，比值随入射角的增加而增加. 归于不同的动态磁化分量产生的界面效应. 对于反斯托克斯声学模，低入射角度($\theta=6°$)下比值$|M_x|/|M_y|=4$，大角度($\theta=55°$)下$|M_x|/|M_y|=2$，因而该声学模在反斯托克斯边的强度下降. 当$d_{\mathrm{Cu}}>9$Å 时，声学模在整个θ范围具有最高频率，观察不到模的交叉，布

里渊谱不出现明显差异.

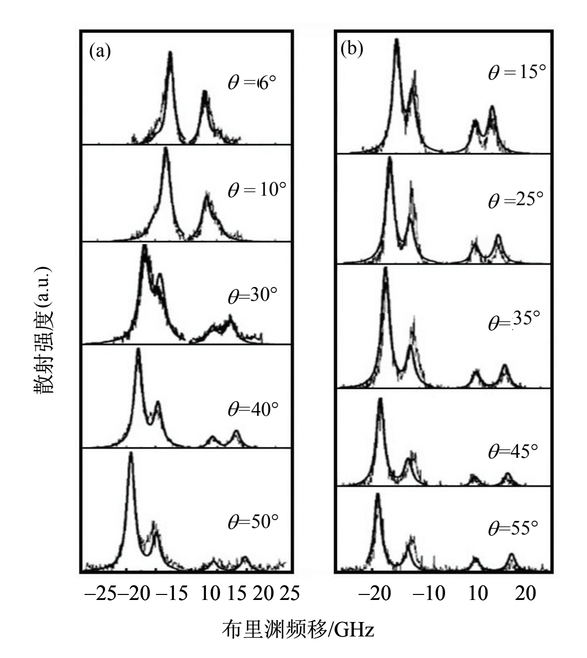


图 14-6-2　Si(111)衬底上制备的双层 Fe(111)Cu(110)/Fe(111)薄膜在 1000Oe 磁场下测量(波纹线)的和理论拟合(光滑实线)的自旋波布里渊谱: (a)Cu 层厚度 $d = 9$ Å, (b)Cu 层厚度 $d = 18$ Å[178].

14.6.3　铁磁线阵列自旋波激发布里渊光谱

一个轴向磁化的具有矩形截面的无限铁磁线的自旋波谱尚没有获得解析解[168]. 但是如果铁磁线是属于薄层结构, 线的厚度小于小于线的宽度($d \ll w$), 则采用磁性薄膜中偶极交换自旋波理论, 可以近似地计算长波长的磁激发谱[182].

考虑一条磁线沿 z 方向的平面内磁化, 其宽度沿 y 方向(图 14-6-3), 横向边界条件有

$$\left|\frac{\partial M}{\partial y}\right|_{y=\pm w/2} = 0 \tag{14.6.13}$$

在背散射组态下, 散射波矢等于负入射波矢($q_s = -q_i$). 一个波矢平行分量 $q_{\parallel}$ ($= 2q_i\sin\theta$)的 y 分量的附加量子化为

$$q_{y,n} = \frac{n\pi}{w} \tag{14.6.14}$$

这里 $n = 0, 1, 2$ 等. 式(14.6.14)的量子化表示能够计算所谓宽度模(或者横向量子模). 第 n 个模的磁化 M 的动态部分分别可以表示为

$$M_n(y) = a_n \cos[q_{y,n}(y + \frac{w}{2})], \qquad -\frac{w}{2} < y < \frac{w}{2} \tag{14.6.15}$$

方程(14.6.15)反映具有量子化波数 $q_{y,n}$ 的两个相对传播的波形成的驻波, 由于余弦函数在磁线的边界截顶, 这些模不再是无限的平面波, 量子化的 $q_{y,n}$ 值不再是真正的波矢.

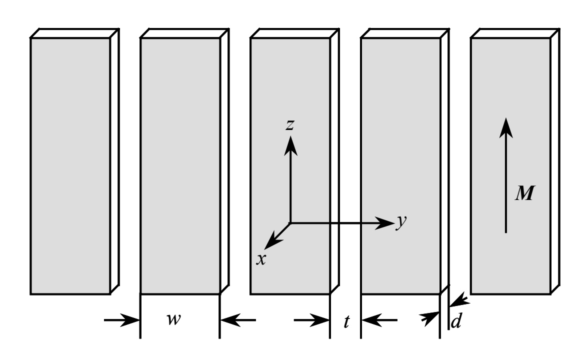


图 14-6-3　铁磁线阵列的结构示意图, d 线的厚度, w 线的宽度, t 两条线之间的间距, M 磁化矢量沿 z 轴方向.

实验上对铁磁线阵列的自旋波激发谱进行了相当多的研究[168,183~186]. 图 14-6-4 是铁磁线阵列线(厚度 $d = 40$ nm 和 20 nm)的自旋波色散曲线. 空心方块(线的间隔 $t = 0.7$ μm)和实心方块(线的间隔 $t = 2.2$ μm)是实验测量的结果: 如图 14-6-3 所示, 铁磁线宽度均为 w =1.8 μm, 外磁场(500Oe)沿线的 z 轴方向加在铁磁线阵列上.

$d = 40$ nm 的分图中水平方向的实线是根据具有量子化数值 $q_{\|}$ 的方程(14.6.6)计算的结果. 水平虚线是对 $n = 0$ 的模由方程(14.6.8)计算得到的结果, 是采用前述的去磁因子计算的最低模频率. 虚线(曲线)表示了两种模, 达门-埃希巴赫模和垂直驻波自旋波(PSSW)模对 40 nm 厚的连续膜计算得到的混杂色散关系. 分图的右下方示出了不同量子数 n 下的模的波形. $d = 20$ nm 的分图中水平方向的实线也是根据具有量子化数值 $q_{\|}$ 的方程(14.6.6)计算的结果. 水平虚线是对 $n = 0$ 的模由方程(14.6.8)计算得到的结果, 虚线(曲线)则是达门-埃希巴赫模对 20 nm 厚的连续膜计算得到的色散关系, 同样在其右下方示出了不同量子数 n 下模的波形.

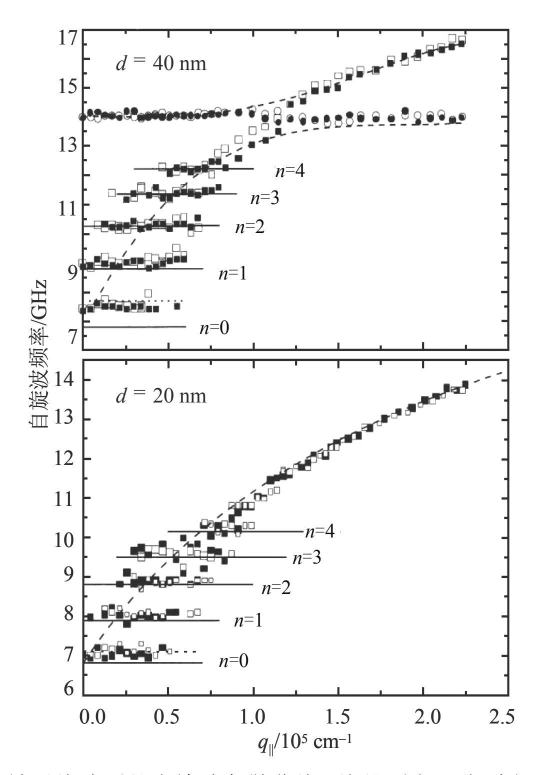


图 14-6-4　铁磁线阵列的自旋波色散曲线. 线的厚度 d 分别为 40 nm 和 20 nm, 线的宽度 w=1.8 μm, 线的间距 t = 0.7 μm(空心方块)和 2.2 μm (实心方块), 沿线的轴向(图 14-6-3 中 z 方向)的外加磁场=500 Oe. 线的厚度沿 x 轴方向, 线的宽度沿 y 轴方向, 磁化沿 z 轴方向[187].

值得注意, 14 GHz 附近由圆圈表示的模, 是垂直驻波自旋波(PSSW)模, 相当于方程(14.6.7)中 p=1 的结果. 这个模的频率较高, 在较薄的样品(d =20 nm)中没有出现. 在自旋波模的低波数区域, 无限连续膜的达门-埃希巴赫模的连续色散分立成共振型的模, 最低位的模之间的频率间隔大约为 1.5 GHz (d = 40 nm 样品)和 0.9 GHz(d = 20 nm 样品). 从这两个分图可以看出, 铁磁线间隔 t = 0.7 μm 和 2.2 μm 的结果没有明显差异, 说明自旋波模的分立纯粹是由于有限宽度下自旋波的量子化引起的. 由这两个分图能够得到铁磁线阵列自旋波色散的若干重要信息: ①在小波矢下(0~0.8×10^5 cm^{-1}), 分立模的行为好似驻波共振, 不显示明显的色散特性; ②每个分立模是在转移波矢的一个连续范围观察到的; ③最低的两个模出现在零波矢附近, 较高的模出现在较高的波矢值; ④两个近邻模的分立随模数的增加而减少; ⑤ $q_{\parallel}$ =(0.8~1.0)×10^5 cm^{-1} 是一个转折区, 从无色散的模转变成连续膜的色散模; ⑥铁磁线阵列中相同线宽的线的间隔对自旋波色散不产生明显影响.

14.7　一维纳米线、纳米管、纳米棒的声子和光谱学特性

一维纳米结构材料的制备方法种类繁多. 目前经常采用的方法有电弧放电法[188], 气-固(VS)生长法[189], 聚合物模板法[190], 生物分子模板法[191], 化学气相沉积法[192], 蒸发冷凝法[193], 聚合法[194], 金属有机化合物气相外延法, 溶胶-凝胶与碳热还原法, 纳米尺度液滴外延法[195], 气-液-固(VLS)生长激光烧蚀法[196], 高温热氧化物热合成法[197], 电化学法[198], 气相蒸发法[199], 激光沉积法[200], 热化学气相淀积法[201], 热蒸发法[202], 模板法[203], 溶液反应法[204] 水热法[205]等. 采用上述方法能够制备多种类型一维纳米结构. 图 14-7-1 给出了一些材料代表性的纳米线, 纳米圆盘, 纳米棒, 纳米四脚腿, 纳米螺旋桨, 纳米带, 纳米螺旋等结构形貌.

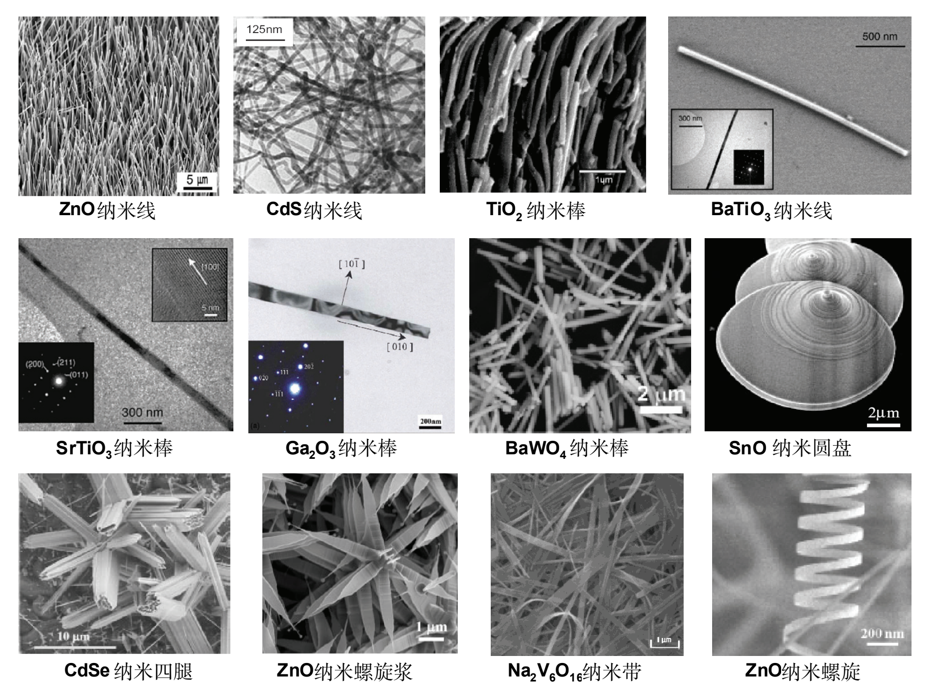


图 14-7-1　代表性的一维纳米结构形貌: 纳米线, 纳米棒, 纳米圆盘, 纳米四腿, 纳米螺旋浆, 纳米带, 纳米螺旋[206~210].

14.7.1　SnO_2 纳米线的拉曼声子谱和光致发光谱

一维(1D)纳米结构 SnO_2 氧化物具有优异的物理和化学性质. 它的宽带隙(E_g = 3.6eV), 低电阻率(10^{-4}~10^6 Ω · cm)和在其他半导体中少见的高透光率使得它在气体传感器、透明电极、催化、电化学、晶体管、染料基太阳能电池等方面具有广

泛的应用. 氧化锡纳米线制成的场效应晶体管、高灵敏度化学传感器、高能锂电池和太阳能染料电池等引起了人们的关注[211].

采用水热法生成的前驱物加限制剂的生长方法制备的氧化锡纳米线结构, 声子特性有关的拉曼光谱和光致发光光谱记录于图 14-7-2[212]. 图(A)中的三条 SnO_2 的拉曼谱线分别来自: (a)成烧制备后没有经过任何处理的 SnO_2 纳米线, (b)800℃退火 4 小时的 SnO_2 纳米线, (c)为比较用的 SnO_2 纳米晶.

图(A)的右上角插图是单根 SnO_2 纳米线的 TEM 照片, 制备的 SnO_2 纳米线是沿[001]方向生长的. 经高斯拟合, 纳米线的平均长度范围约 100~500 nm, 平均直径约 7.5 nm. 左上角插图是单根 SnO_2 纳米线的选区电子衍射(SAED)照片, 说明该纳米线具有晶带轴[110]的锡石结构, 计算得到的晶格常量 $a = b = 0.476$ nm, $c = 0.320$ nm.

SnO_2 晶体具有四方金红石结构, 空间群为 D_{4h}^{14} $(P4/mnm)$, 每个原胞中包含两个原子, 它具有如下的不可约表示[213,214]:

$$\Gamma = \Gamma_1^+(A_{1g}) + \Gamma_2^+(A_{2g}) + \Gamma_3^+(B_{1g}) + \Gamma_4^+(B_{2g}) + \Gamma_5^-(E_g)$$

$$+\Gamma_1^-(A_{2u}) + 2\Gamma_4^-(B_{1u}) + 3\Gamma_5^+(E_u) \tag{14.7.1}$$

其中 5 个振动模 A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g 是拉曼活性的, 7 个振动模 A_{2u}, $3E_u$ 是红外活性的, 两个 A_{2g} 和 B_{1u} 模是不活性的. 与 SnO_2 晶体的拉曼谱线相比, 曲线(a)中的拉曼谱峰 476 cm^{-1}, 633 cm^{-1} 和 774 cm^{-1} 分别指认为 E_g, A_{1g} 和 B_{2g} 模, 表明制备的 SnO_2 纳米线具有四方金红石结构. 另外在 SnO_2 单晶中没有观察到位于 358 cm^{-1}, 514 cm^{-1} 和 691 cm^{-1} 拉曼谱线. 358 cm^{-1} 拉曼峰也在 3~5 nm 的超细纳米晶以及纳米棒中观察到[215~217]. 这归于粒度降低到几个纳米时纳米结构表面的晶格无序和氧空位引起的拉曼选择定则弛豫的结果. 理论计算红外活性的 TO 和 LO A_{2u} 模的频率在 512 cm^{-1} 和 687 cm^{-1}[218]. 随着粒度和线度的减小和无序的增加, 某些红外活性模会失去红外活性, 成为拉曼活性模[219], 514 cm^{-1} 和 691cm^{-1} 拉曼峰很可能属于这样的选择定则弛豫的结果. 当样品经过 800℃ 4h 的退火, 纳米线的线径长大, 表面的结构无序获得改善, 因而 358 cm^{-1} 模不满足上述的拉曼选择定则弛豫而消失(图(A)曲线(b)).

SnO_2 纳米线的光致发光(PL)谱记录于图(B), 其中(a)是刚成烧制备的 SnO_2 纳米线, (b), (c)和(d)分别是在 800℃下退火 1h, 2h 和 4h 的谱线. 发光峰的中心峰位于 600 nm. 随退火时间的加长, 峰的强度大大下降, 峰位稍向高频边移动, 这是不同的氧浓度变化和非化学计量比的结果. SnO_2 薄膜在低温 6 K 观察到强的 2.4 eV PL 峰, 强度随氧浓度的增加而增强, 峰位向低能移动[220]. 图(C)是通过 X 射线光电子能谱测量的 SnO_2 纳米线中 O, Sn 原子浓度的退火时间依赖关系. Sn/O 相对浓度随

退火时间而下降. 细的纳米线表面, 由于悬挂键存在没有占有的 O-2s, O-2p, Sn-5s, Sn-5p 电子态. 表面存在高浓度缺陷, 它们的行为好比长程载流子. 当样品长时间退火后, 细的纳米线增粗, 足够的氧使得悬挂键饱和, 因此 PL 强度减小. 这解释了为什么细的纳米线、纳米棒显示强的光致发光谱而粗的纳米线、棒显示弱的 PL 谱.

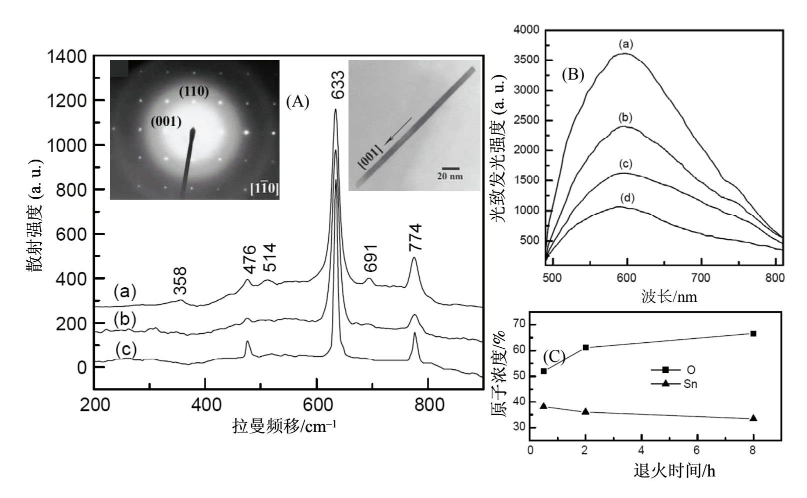


图 14-7-2 (A)SnO_2 的拉曼光谱: (a)成烧制备的 SnO_2 纳米线, (b)800℃退火 4h 的 SnO_2 纳米线, (c)SnO_2 纳米晶. 右上角插图是单根 SnO_2 纳米线的 TEM 照片, 左上角插图是单根 SnO_2 纳米线的选区电子衍射(SAED)照片, (B) SnO_2 纳米线的光致发光谱: (a)成烧制备的 SnO_2 纳米线, (b), (c)和(d)分别是在 800℃下退火 1h, 2h 和 4h 的谱线, (C) SnO_2 纳米线的 O, Sn 原子浓度的退火时间依赖关系[102, 212].

14.7.2 $PbTiO_3$ 纳米棒的结构和声子软模特性

钙钛矿氧化物钛酸铅属于重要的铁电材料, 它的纳米晶形式已经进行了广泛而较深入的研究[221]. 它的一维结构的结构特性和声子行为引起人们的兴趣.

利用钛酸铅纳米晶作为前驱物, 加入液体表面活性剂聚氧乙烯 9 醚(NP-9)和助熔剂盐(NaCl), 经一步固相反应合成钛酸铅单晶纳米棒. 它的结构和拉曼光谱特性示于图 14-7-3. 图(a)是作为前驱体粒度为 6.8 nm 的 $PbTiO_3$ 纳米晶的 TEM 照片. 右上角的是该纳米晶的选区电子衍射图, 说明具有良好的结晶特性. 图(b)是采用一步固相反应法生长成的 $PbTiO_3$ 纳米棒, 棒的线径 50~80 nm, 长度为 1~5 μm. 图(c)是该纳米棒的高分辨电镜照片. 清楚地显示了具有良好的结晶的单根钛酸铅纳米棒的二维晶格像. 沿纳米棒生长方向的晶格间距为 3.93 Å, 对应于钛酸铅[100]晶向, 表明纳米棒沿[100]晶向生长. 图(c)的左下方插图是纳米棒的选区电子衍射花样, 说明制备的钛酸铅纳米棒具有四方晶格结构. 图(d)是纳米棒的 X 射线衍射图, 从所有指标化的衍射峰比较, 它和单晶四方相钛酸铅的 XRD 谱一致. XRD 数据计算得到纳米棒的晶格常量为, $a = b = 3.922$Å, $c = 3.963$Å. 与钛酸铅单

晶相比($a = b = 3.899$Å, $c = 4.153$Å), 纳米棒的晶格常量c缩短, a伸长, 四方性比率c/a 减小, 从单晶 $PbTiO_3$ 下的 1.06 降低到纳米棒下的 1.01. 相当于弱铁电材料 $BaTiO_3$ 的四方性比率. 说明了铁电性的弱化[198]. 图(e)给出了 $PbTiO_3$ 纳米棒的拉曼光谱. 为比较起见, 它的单晶拉曼谱也示出. 与单晶谱相比, 钛酸铅纳米棒各振动模的拉曼峰强度均下降, 除 290 cm^{-1} 的 B_1+E "哑模" 外所有其他的振动模均向低频移动, 其中 E(1TO), A_1(1TO), E(1LO), E(2TO), A_1(2TO)和 A_1(3TO)模频移显著, 达到 10 cm^{-1} 以上. 声子振动模的频率下移和强度的降低归于晶格四方性的减小[222]. 而 B_1+E "哑模" 是十分稳定的振动模, 不随四方性减小而变化, 所以它往往用来作为比较相对强度的参考模, 就如液晶材料中 1606 cm^{-1} 苯环伸缩振动模从固相通过近晶 C 到近晶 A 相, 其频率和强度均不发生变化, 被用作拉曼模归一化的参考模一样[223]. 图(e)中记录了拉曼光谱仪测量的 67 cm^{-1} E(1TO)模随温度的变化情况. 随温度的升高拉曼峰强度减小, 峰位向低频率方向移动. 当温度达到 440℃时, E(1TO)拉曼峰消失在 58 cm^{-1}. 说明在 440℃钛酸铅纳米棒发生了铁电–顺电相变. 这个温度低于钛酸铅单晶的铁电–顺电相变温度(490℃). 从室温到相变温度 440℃, E(1TO)模的频率由 67 cm^{-1} 减小到 58 cm^{-1}, 模软的软化行为比单晶钛酸铅(82~45 cm^{-1})有较大的弱化. 钛酸铅纳米棒铁电-顺电相变温度的降低和 E(1TO)软模的软化行为的弱化表明它的铁电性弱于单晶块体材料, 这与前述的 X 射线测量结果是完全吻合的. 也与 $PbTiO_3$ 纳米棒的铁电性比 $PbTiO_3$ 单晶的铁电性弱的实验结果是一致的[224].

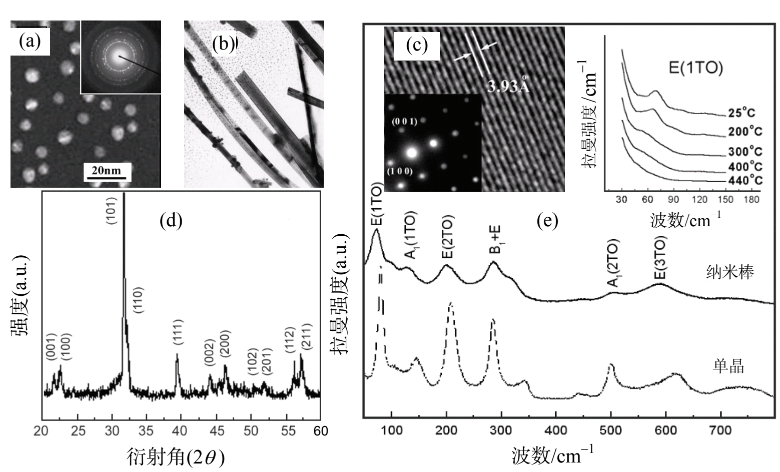


图 14-7-3　$PbTiO_3$ 纳米棒的结构和拉曼光谱特性：(a)6.8 nm $PbTiO_3$ 纳米晶的电子显微镜照片，右上角插图是纳米晶的选区电子衍射图，(b) $PbTiO_3$ 纳米棒的电子显微镜照片，纳米棒直径 50~80 nm, 长度 1~5μm, (c)纳米棒的高分辨电镜照片，左下角是纳米棒的选区电子衍射图，(d)纳米棒的 X 射线衍射谱, (e)纳米棒的拉曼光谱图，为比较也画出了 $PbTiO_3$ 晶体的拉曼谱线，右上角插图给出了 E(1TO)软模在不同温度下的变化情况[102, 222].

14.7.3　BN 和 C 掺杂 BN 纳米管的拉曼光谱和时间分辨发光光谱

六角氮化硼(h-BN)是石墨的同构体，室温和大气压下具有一个稳定相. 第一原理计算给出 h-BN 的能隙是间接的，处于布里渊区边界，最低带隙 4.07 eV. 由于它的准二维六角结构，实验上测量它的最低带隙的能量处于一个范围从 3.8 eV, 4.3 eV, 5.2 eV 到 5.9 eV[225~228]. 六角 BN 片卷成单壁纳米管(BNNT)的电子结构和碳纳米管不同，因为 BN 片的能隙很宽，石墨的能隙则等于零. 理论上预言 BNNT 的能隙大致等于 h-BN 的能隙，和它的半径、手性没有关系，除了一个带隙来自薄的纳米管(直径~0.8 nm)的能隙是由大的管曲率诱发的 $sp^3(\pi)$混杂的结果. 由于 BNNT 的电子结构和热稳定性与结构的独立性，它在纳米电子和纳米光子器件方面具有应用前景. 可采用弧光放电法制备 $B_xC_yN_z$ 纳米管[229]，也可采用碳纳米管替代反应技术大量制备 BN 多壁纳米管和 $B_xC_yN_z$ 纳米管[230].

BN 晶体的空间群 D_{6h}^4，布里渊区中心光学声子为[231]

$$\Gamma = 2E_{2g} + 2B_{1g} + A_{2u} + E_{1u} \tag{14.7.2}$$

其中 E_{2g} 是拉曼活性模, A_{2u} 和 E_{1u} 是红外活性模, B_{1g} 模在光学上是不活性的. 两个 E_{2g} 模峰位在 51.8cm^{-1} 和 1366.2 cm^{-1}[86]. 这两个模是由于原子面内的原子位移引起的. 低频模由整个原子面的相对滑移表征的，称作刚性层切变模；高频模是由于 B, N 原子在原子面内的相对运动引起的[231].

图 14-7-4 给出了 BN 和 $B_xC_yN_z$ 纳米管以及六方氮化硼(h-BN)的拉曼光谱，连续波光致发光谱，时间分辨 PL 谱和 PL 过程的寿命[225]. 图 14-7-4(a)记录的拉曼光谱上，主峰处于 1336 cm^{-1} BN 片内 B-N 振动 E_{2g} 高频模. 与 h-BN 相比，并参阅插图，BN 和 $B_xC_yN_z$ 纳米管的 E_{2g} 模发生了宽化，并向高频移动. 线宽从 15.6 增至 17.9 cm^{-1}，增加了 2.3 cm^{-1}，频率增加了 2.1 cm^{-1}. BN 纳米晶 E_{2g} 高频模相对于 BN 晶体的 E_{2g} 高频模的频移，以及 BN 纳米晶 E_{2g} 高频模的线宽与纳米结构的粒度之间具有如下的经验关系[86]:

$$\Delta\omega = (380\times10^{-8})/\bar{d} - 0.29 \tag{14.7.3}$$

$$\Gamma_{\text{nano}} = (1417\times10^{-8})/\bar{d} + 8.7 \tag{14.7.4}$$

这里 $\bar{d}$ 是平均晶粒尺寸(以 cm 为单位), $\Delta\omega$和$\Delta\Gamma$的单位均为 cm^{-1}. 按式(14.7.3)和(14.7.4)计算，平均周边尺寸为 16 nm 左右. 与 BN 纳米管的拉曼谱线相比, $B_xC_yN_z$ 纳米管的谱线上出现 1585 cm^{-1} 处的拉曼峰，线宽 48 cm^{-1}. 石墨的拉曼光谱测量发现两个 E_{2g} 模: 42 cm^{-1} 和 1581 cm^{-1}[232]. 1585 cm^{-1} 峰归属于二维石墨片或者是碳壳层 E_{2g} 模, 1585 cm^{-1} 模的能量比 BN 晶体的同一个模的能量高，反映在 BN 晶体

中离子性使得键发生软化. 大的 48 cm^{-1} 线宽归于不同结构的碳壳层的多重峰叠加的结果. 因为这个模在碳纳米管情形是具有手性并与直径有关的. 920 cm^{-1} 峰可能由于无序诱发的拉曼活性峰, 880 cm^{-1} 峰尚不能予以指认.

图 14-7-4(b)是 BN 和 $B_xC_yN_z$ 纳米管以及 h-BN 在 488 nm 波长激光经倍频输出的 244 nm 紫外光连续波激发下记录的光致发光谱. 它们显示了宽的发光峰, 范围在 3.5~4.2 eV, 谱尾延向低能边. 图中插图给出了 PL 谱和声子数的线性依赖关系, 直线的斜率等于 0.17 eV/声子, 这一能量接近 BN 片布里渊区中心 E_{2g} 声子的能量(1370 cm^{-1}). 将插图的直线外推到零声子线(ZPL), 得到 PL 能量 4.02 eV (BN), 4.07 eV ($B_xC_yN_z$), 它们接近直接带隙 4.2 eV. 发射强度随激光功率的增加线性地增加, 在强激光下没有出现饱和现象, 说明光发射是由穿过样品的直接带隙的带-带光跃迁引起的. 单壁BN纳米管的带隙与手性无关, 近邻BN壳之间的耦合较弱, 多壁 BN 纳米管也不像多壁碳纳米管那样具有丰富的电子结构. 然而曲率高的 BN 壳的σ-π电子杂化降低了小直径单壁 BN 纳米管的带隙, 对多壁 BN 纳米管也起了重要作用. 局域密度近似计算表明具有大曲率的内壳层导带和价带相对于小曲率的外壳层显示负性移动, 结果它们与较远的σ带产生强的杂化[234]. 因此在双壁 BN 纳米管出现了间接带隙, 导带最小值位于内壳层, 价带最大值位于外壳层. 基本的带隙小于内壳层的带隙一个等于能带补偿的数值. 例如单壁 BN 纳米管 (5, 0), (7, 0), (9, 0)和(15, 0) 的带隙计算分别得到 2.4 eV, 3.4 eV, 3.8 eV 和 4.4 eV. 当这些纳米管包套在(15, 0)BN 壳层里, 带隙明显下降: 对于(5, 0)@(15, 0)带隙是 1.7 eV; 对于(7, 0)@(15, 0) 带隙是 2.9 eV; 对于(9, 0)@(15, 0)带隙是 3.6 eV. 这种效应对于大直径的纳米管弱化了. 分图(b)中零声子线(ZPL)从 h-BN 样品到 BN 纳米管下移约 50 meV, 这是由多壁纳米管的曲率诱发的. 这种弱的频率下移归于纳米管的直径较大: 8 nm 的外壳层相当于(90, 0)锯齿型纳米管, 或者相当于(50, 50)扶手椅纳米管.

为研究发射的复合机制, 测量了 267nm 激发下的时间分辨 PL 谱. 图 14-7-4(c)给出了几个不同波长 315nm (3.94 eV), 335nm (3.70 eV), 355nm (3.49 eV) 下 BNNT 的 PL 谱衰减变化. 在整个测量时间范围(~2 ns)采用了双指数衰减函数拟合测量的 PL 谱. 开始时 PL 谱经历快的衰减过程(时间常数 $\tau_1 \approx 200$ ps), 随后是慢衰减过程(时间常数 $\tau_2 > 1500$ps). 两个寿命和发射能量间的函数关系示于图 14-7-4(d), 在 PL 谱的低能边两个寿命有所增加, 这是典型的带边光致发光行为, 高能量的载流子的寿命较短是由于较低能态的热离化形成的附加弛豫通道引起的[235].

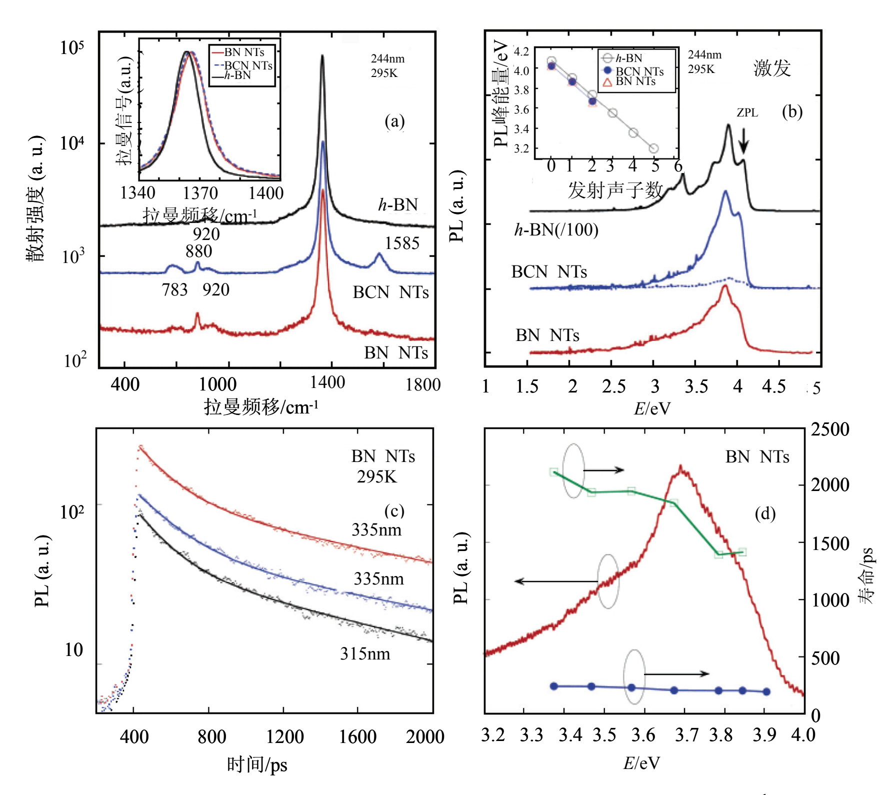


图 14-7-4　(a)BN 和 $B_xC_yN_z$ 纳米管以及 *h*-BN 的拉曼光谱，插图是 1366 cm^{-1} 峰的放大结果，(b)三类样品的连续波光致发光谱，虚线代表激光聚焦在 $B_xC_yN_z$ 纳米管暗晶粒区的结果，插图显示声子能量-声子数目的关系，(c) BN 纳米管时间分辨 PL 谱，每条曲线的窗口 5 nm，实线是拟合双指数函数的结果，(d) BN 纳米管 PL 过程拟合双指数衰减函数的寿命[233].

参　考　文　献

[1]　Lifsic I M. J Phys (Moscow), 1944, 8: 89

[2]　Lifsic I M. Z Eksp Teor Fiz, 1947, 17: 1076

[3]　Zhang M S, Yin Z. Mod Phys Lett B, 1990, 4: 53

[4]　Wallis R F, Maradudin A A. Phys Rev, 1960, 120: 442

[5]　Zhang M S, Yin Z, Hu G J, Chen Q. Phys Rev B, 1990, 41: 2003

[6]　Kisielowski C, Kruger J, Ruvimov S, Suski T, Ager III J W, Jones E, Weber Z L, Rubin M, Weber E R, Bremser M D, Davis R F. Phys Rev B, 1996, 54: 17745

[7]　Kozawa T, Kachi T, Kano H, Nagase H, Koide N, Manabe K. J Appl Phys, 1995, 77: 4389

[8]　Lee I H, Choi I H, Lee C R, Shin E J, Kim D, Noh S K, Son S J, Lim K Y, Lee H J. J Appl Phys, 1998, 83: 5787

[9]　Kaschner A, Siegle H, Hoffmann A, Thomsen C, Birkle U, Einfeldt S, Hommel D. MRS Internet J. Nitride Semicond Res, 1999, 4S1, G3.57

[10]　Sirbescu M L C, Nabelek P I. American Mineralogist, 2003, 88: 1055

[11]　Corazza E, Sabelli C, Vannucci S. Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte, 1977, 9: 381

[12]　Gaines R, Skinner H C W, Foord E E, Mason B, Rosenzweig A, King V T. Dana’s New Mineralogy: The System

of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana. New York: Wiley, 1997: 1819
[13] Boyer H, Smith D C, Chopin C, Lasnier B. Phys Chem Minerals, 1985, 12: 45
[14] Friedel R A, Carlson G L. Chem Ind (London), 1971: 1128
[15] Kroto H W, Heath J R, Obrien S C, Curl R F, Smalley R E. Nature, 1985, 318: 162
[16] Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Huffman D. Nature, 1990, 347: 354
[17] Haddon R C, Hebard A F, Rosseinsky M J, Murphy D W, Duclos S J, Lyons K B, Miller B, Rosamilia J M, Fleming R M, Kortan A R, Glarun S H, Makhija A V, Muller A J, Eick R H, Zahurak S M, Tycko R, Dabbagh G, Thiel F A. Nature, 1991, 350: 320
[18] Ijima S. Nature, 1991, 354: 56
[19] Rao A M, Zhou P, Wang K A, Hager G T, Holden J M, Wang Y, Lee W T, Bi X X, Eklund P C, Cornet D S, Duncan M A, Amster I J. Science, 1993, 259: 955
[20] Eklund P C, Rao A M. Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites. Berlin, Heidelberg: Springer Press, 1999
[21] Billups W E, Ciufolini M A. Buckminster Fullerenes. New York: John Wiley and Sons, 1993: 339
[22] Koruga D, Hamero S, Withers J, Loutfy R. Fullerene C_{60}: History, Physics, Nanobiology, Nanotechnology. Elsevier Science Ltd. , 1993
[23] Ehrenreich H, Spaepen F. Solid State Physics. San Diego: Academic Press, Vol. 48, 1994
[24] Braun T, Schubert A, MacZelka H, Vasvari L. Fullerene Research 1985~1993: A Computer-Generated Cross-Indexed Bibliography of the Journal Literature. World Scientific, 1995
[25] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. San Diego: Academic Press, 1996
[26] Kroto W, Walton D R M. The Fullerenes: New Horizons for Chemistry, Physics, and Astrophysics of Carbon. London: Cambridge University Press, 1997: 154
[27] Weeks D E, Harter W G. J Chem Phys, 1989, 90: 4744
[28] Martin M C, Du X, Kwon J, Mihaly L. Phys Rev B, 1994, 50: 173
[29] Chase B, Herron N, Holler E. J Phys Chem, 1992, 96: 4262
[30] Dong Z H, Zhou P, Holden J M, Eklund P C, Dresselhaus M S, Dresselhaus G. Phys Rev B, 1993, 48: 2862
[31] Liu Y L, Jiang Y J, Liu J Q, Mo Y J, Xie S S, Z B Zhang Z B, Quan S F. Phys Rev B, 1994, 49: 5058
[32] Bowmar P, Hayes W, Kurmoo M, Pattenden P A, Green M A, Day P, Kikuchi K. J Phys C, 1994, 6: 3161
[33] Van Loosdrecht P H M, Van Bentum P J M, Verheijen M A, Meijer G. Chem Phys Lett, 1992, 198: 587
[34] Love S P, McBranch D, Salkola M, Coppa N V, Robinson J M, Swanson B I, Bishop A R. Chem Phys Lett, 1994, 225: 170
[35] Rosenberg A, Kendziora C. Phys Rev B, 1995, 51: 9321
[36] Wang X Q, Wang C Z, Ho K M. Phys Rev B, 1993, 48: 1884
[37] Grebel H, Iqbal Z, Lan A. Appl Phys Lett, 2001, 79: 3194
[38] Fischer J E, Cox D E. J Phys Chem Solids, 1992, 53: 1321
[39] Iijima S, Ishihashi T. Nature, 1993, 363: 603
[40] Bethune D S, Kinag C H, de Vries M S, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, Beyers R. Nature, 1993, 363: 605
[41] Saito R, M Fujita, G Dresselhaus, and M S Dresselhaus. Phys. Rev. B. 1992, 46: 1804
[42] Mintmire J W, White C T. Carbon, 1995, 33: 893
[43] Wong W, Sheehan P E, Lieber C M. Science, 1997, 277: 1971
[44] Jorio A, Pimenta, M A, Filho A G S, Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. New J Phys, 2003, 5: 139.1
[45] Milnera M, Kurti J, Hulman M, Kuzmany H. Phys Rev Lett, 2000, 84: 1324
[46] Jorio A, et al. Phys Rev B, 2001, 63: 245416
[47] Pimenta M A, Marucci A, Empedocles S, Bawendi M, Hanlon E B, Rao A M, Eklund P C, Smalley R E, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. Phys Rev B, 1998, 58: R16016

[48] Brown S D M, Jorio A, Corio P, Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R, Kneip K. Phys Rev B, 2001, 63: 155414
[49] Jiang C, Kempa K, Zhao J, Schlecht U, Kolb U, Basche T, Burghard M, Mews A. Phys Rev B, 2002, 66: 161404
[50] Dresselhaus M S, Dresselhaus G. Adv Phys, 1981, 30: 139
[51] Dresselhaus M S, Dresselhaus G. Adv Phys, 2002, 50: 1
[52] Lourie O, Wagner H D. J Mater Res, 1998, 13: 2118
[53] Saito R, Takeya T, Kimura T, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. Phys Rev B, 1998, 57: 4145
[54] Li H D, Yue K T, Zhang S L, Shi Z J, Gu Z N. Proc XVIIth Intern Conf on Raman Spectroscopy. Zhang S L, Zhu B F. Beijing: Wiley, 2000: 500
[55] Tan P H, Deng Y M, Zhao Q, Cheng W C. Appl Phys Lett, 1999, 74: 1818
[56] Venkateswaran U D, Rao A M, Richter E, Menon M, Rinzler A, Smalley R E, Eklund P C. Phys Rev B, 1999, 59: 10928
[57] Dresselhaus M S, Eklund P C. Advances in Physics, 2000, 49: 705
[58] Kneipp K, Kneipp H, Corio P, Brown S D M, Shafer K, Motz J, Perelman L T, Hanlon E B, Marucci A, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. Phys Rev Lett, 84: 3470
[59] Corio P, Brown S D M, Marucci A, Pimenta M A, Kneipp K, Dresselhaus G, Dresselhaus M. S. Phys Rev B, 2000, 61: 13202
[60] Endo M, Hayashi T, Hong S H, Enoki T, Dresselhaus M S. J Appl Phys, 2001, 90: 5670
[61] Hishiyama Y, Irumano H, Kaburagi Y, Soneda Y. Phys Rev B, 2001, 63: 245406-1
[62] McGuire K, Gothard N, Gai P L, Dresselhaus M S, Sumanasekera G, Rao A M. Carbon, 2005, 43: 219
[63] Carroll D L, Ajayan P M, Curran S. J Mater Res, 1998, 13: 2389
[64] Journet C, et al. Nature, 1997, 388: 756
[65] Hartschuh A, Sanchez E J, Xie X S, Novotny L. Phys Rev Lett, 2003, 90: 095503-1
[66] Souza Filho A G, et al. Phys Rev B, 2002, 65: 085417
[67] Alivisatos P. Pure Appl Chem, 2000, 72: 3
[68] Notzel R, Ploog K H. Adv Mater, 1993, 5: 22
[69] Klimov V I, Mikhailovsky A A, Xu S, Malko A, Hollingsworth J A, Leatherdale C A, Eisler H J, Bawendi M G. Science, 2000, 314: 290
[70] Pettersson H, Baath L, Carlsson N, Seifert W, Samuelson L. Appl Phys Lett, 2001, 79: 699
[71] Klein D L, Roth R, Lim A K L, Alivisatos A P, McEuen P L. Nature, 1997, 389: 699
[72] Shipway A N, Katz E, Willner I. Chem Phys Chem, 2000, 1: 18
[73] Phillips J. J Appl Phys, 2002, 91: 4590
[74] Coe S, Woo W K, Bawendi M, Bulovic V. Nature, 2002, 420: 800
[75] Richter H, Wang Z P, Ley L. Solid State Commun, 1981, 39: 625
[76] Campbell I H, Fauchet P M. Solid State Commun, 1986, 58: 739
[77] Parker J C, Siegel R W. Appl Phys Lett, 1990, 57: 943; J Mater Res 1990, 5: 1246
[78] Zi J, Zhang K, Xie X. Phys Rev B, 1997, 55: 9263
[79] Doss C J, Zallen R. Phys Rev B, 1993, 48: 15626
[80] Zi J, Büscher X, Falter C, Ludwin W, Zhang K, Xie X. Appl Phys Lett, 1996, 69: 200
[81] Zhu K R, Zhang M S, Chen Q, Yin Z. Phys Lett A, 2005, 340: 220
[82] Werninghaus T, Hahn J, Richter F, Zahn D R T. Appl Phys Lett, 1997, 70: 958
[83] Rajalakshmi M, Arora A K. J Appl Phys, 2000, 86: 2445
[84] Spanier J E, Robinson R D, Zhang F, Chan S W, Herman I P. Phys Rev B, 2001, 64: 245407-1
[85] Nakamura K, Fujitsuka M, Kitajima M. Phys Rev B, 1990, 41: 12260
[86] Nemanich R J, Solin S A, Martin R M. Phys Rev B, 1981, 23: 6348
[87] Iqbal Z, Veprek S. J Phys C, 1982, 15: 377
[88] Gargouri M, Prevot B, Schwab C. J Appl Phys, 1987, 62: 3902

[89] Tiong K K, Amirtharaj P M, Pollak F H, Aspnes D E. Appl Phys Lett, 1984, 44: 122
[90] Holtz M, Zallen R, Brafman O, Matteson S. Phys Rev B, 1988, 37: 4609
[91] Gleiter L. Prog Mater Sci, 1989, 33: 223
[92] O'Regan B, Gratzel M. Nature, 1991, 353: 737
[93] Yu J C, Zhang L Z, Yu J G. Chem Mater, 2002, 14: 4647
[94] Berry R J, Mueller M R. Microchem J, 1994, 50: 28
[95] Mammone J F, Sharma S K, Nicol M. Solid State Communs, 1980, 24: 799
[96] Mammone J F, Nicol M, Sharma S K. J Phys Chem Solids, 1981, 42: 379
[97] Gou B, Liu Z, Cui Q, Yang H, Zhao Y, Zou G. High Pressure Research, 1989, 1: 185
[98] Lagarec K, Desgreniers S. Solid State Communs, 1995, 94: 519
[99] Endo S, Takenaka I, Arashi H. AIRAPT conf, Proceedings #309, part 1, 1993: 371
[100] Leger J M, Haines J, Atouf A, Tomaszewski P. AIRAPT conf, Proceedings #309, part 1, 1993: 363
[101] Tse J S E, Klug D D. AIRAPT conf, Proceedings #309, part 1, 1993: 209
[102] 张明生. 钙钛矿氧化物超细纳米晶、纳米线、纳米管和纳米棒的结构和光谱学研究. 第 13 届全国光散射会议大会邀请报告, 上海, 2005 年 10 月 26 日
[103] Melendres C A, Narayanasamy A, Maroni V A, Siegel R W. J Mater Res, 1989, 4: 1246
[104] Zhang M S, Yin Z, Chen Q, Wu X J, Ji X L. Ferroelectrics, 1995, 168: 131
[105] Ma W H, Lu Z, Zhang M S. Appl Phys A, 1998, 66: 621
[106] Bersani D, Lottici P P, Ding X Z. Appl Phys Lett, 1998, 72: 73
[107] Zhang W F, He Y L, Zhang M S, Yin Z, Chen Q. J Phys D, 2000, 33: 912
[108] Balachandran U, Eror N G. J Solid State Chem, 1982, 42: 276
[109] Chattopadfyay S, Ayyub P, Palkar V R, Multani M. Phys Rev B, 1995, 52: 13177
[110] Martirena H T, Burfoot J C. J Phys C, 1974, 7: 3182
[111] Mogensen M, Sammes N M, Tompsett G A. Solid State Ionics, 2000, 127: 63
[112] Bene R, Perczel I V, Reti F, Meyer F A, Fleisher M, Meixner H. Sens Actu B, 2000, 71: 36
[113] Lampe U, Gerblinger J, Meixner H. Sens Actuators B, 1992, 7: 787
[114] Haas G, Ramsey J B, Thun R. J Opt Soc Am, 1957, 48: 324
[115] Chikyow T, Bedair S M, Tye L, El-Masry N A. Appl Phys Lett, 1994, 65: 1030
[116] Morshed A H, Tomita M, El-Masry N, McLarty P, Parikh N P, Bedair S M. Epitaxial Oxide Thin Films II. Edited by Fork D K, Speck J S, Shiosaki I, Wolf R M. Mater Res Soc Symp Proc, Materials Research Society, Pittsburgh, 1996
[117] Tsunekawa S, Ishikawa K, Li Z Q, Kawazoe Y, Kasuya Y. Phys Rev Lett, 2000, 85: 3440
[118] Nakajima A, Yoshihara A, Ishgame M. Phys Rev B, 1994 50: 13297
[119] Weber W H, Hass K C, McBride J R. Phys Rev B, 1993 48: 178
[120] Fu D S, Suzuki H, Ishkawa K. Phys Rev B, 2000, 62: 3125
[121] Deng Y, Zhang M S, Wang J L, Gu Q R. J of Modern Phys, 2005, 19: 2669
[122] Miura K, Tanaka M. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: 6460
[123] Kwak B S, Erbil A, Budai J D, Chisholm M F, Boatner L A, Wilkens B J. Phys Rev B, 1994, 49: 14865
[124] Sun L, Chen Y F, He L, Ge C Z, Ding D S, Yu T, Zhang M S, Ming N B. Phys Rev B, 1997, 55: 12218
[125] Sanjurjo J A, Cruz E L, Burns G. Phys Rev B, 1983, 28: 7260
[126] Frey M H, Payne D A. Phys Rev B, 1996, 54: 3158
[127] Burns G, Scott B A. Phys Rev Lett, 1970, 25: 167
[128] Ma W H, Zhang M S, Sun L, Yin Z, Chen Q, Chen Y F, Ming N B. Appl Phys A, 1996, 62: 281
[129] Mitsui T, Marutake M, Sawaguchi E. (Edited) Ferro- and Antiferroelectric Substances. Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 9, Supplement of Vol. III/3, Berlin: Springer Verlag, 1975: 560
[130] Desu S B. Phys Status Solidi A, 1994, 141: 119

[131] Sun L, Chen Y F, Ma W H, Wang L W, Tu T, Zhang M S, Ming N B. Appl Phys Lett, 1996, 68: 3728
[132] Godfrey R B, et al. Ferroelectric Lett, 1986, 5: 167
[133] Araujo C, Scott J F, Godfrey R B, McMillan L. Appl Phys Lett, 1986, 48: 1439
[134] Bridgman P W. Proc Amer Acad Sci, 1916, 51: 581; 52: 57.
[135] Nolta J P, Schubring N W, Dork R A. Weller E F. Ferroelectricity, Amsterdam: Elsevier, 1967: 269
[136] Brooker M H. Can J Chem, 1977, 55: 1242
[137] Scott J F, Zhang M S, Godfrey R B, Araujo C, McMillan L. Phys Rev B, 1987, 35: 4044
[138] Shinnaka Y. J. Phys Soc Jpn, 1962, 17: 821
[139] Balkanski M, Teng M K, Nusimovici M. Phys Rev B, 1968, 176: 1098
[140] Adam D M, Neton D C. Tables for Factor Group and Point Group Analysis. Croydon: Beckman, 1970
[141] Morlin Z, et al. Krist Tech, 1978, 13: K-50
[142] Dawson P. J Opt Soc Am, 1972, 62: 1049
[143] Hayes W. Loudon R. Scattering of Light by Crystals. New York: Wiley and Sons Inc. , 1978: 168
[144] Loudon R. Proc R Soc London Ser A, 1963, 275: 218
[145] Rapoport E, Kennedy G C. J Phys Chem Solid, 1965, 26: 1995
[146] Buchenauer C J, Cerdeira F, Cardona M. Light Scattering in Solids. Edited by Balkanski M. Paris: Flammarion Sciences, 1971: 280
[147] Prieto C, Arizmendi L, Cabrera J M, Gonzalo J A. Ferroelectrics Lett, 1985, 3: 81
[148] Deis D W, Hulm J K, Jones C K. Bull Am Phys Soc, 1969, 14: 61
[149] Merkulov V I, et al. Appl Phys Lett, 1998, 72: 3291
[150] Sirenko A A, Akimov I A, Fox J R, Clark A M, Li H C, Si W D, Xi X X. Phys Rev Lett, 1999, 82: 4500
[151] Akimov I A, Sirenko A A, Clark A M, Hao J H, Xi X X. Phys Rev Lett, 2000, 84: 4625
[152] Du Y L, Chen G, Zhang M S. Solid State Commun, 2004, 130: 577
[153] Fischer C, et al. Radiat Eff Defects Solids, 1995, 136: 85
[154] Vendik O G, et al. J Appl Phys, 1998, 84: 993
[155] Nilsen W G, Skinner J G. J Chem Phys, 1968, 48: 2240
[156] Kirillov D, et al. Phys Rev B, 1995, 51: 12 825
[157] Fano U. Phys Rev, 1961, 124: 1866
[158] Worlock J M, Fleury P A. Phys Rev Lett, 1967, 19: 1176
[159] Fleury P A, Worlock J M. Phys Rev, 1968, 174: 613
[160] Devonshire A F. Philos Mag, 1949, 40: 1040
[161] Vogt H. Phys Rev B, 1995, 51: 8046; J Phys C, 1995, 7: 5913
[162] Waser R, Smyth D M. Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties. Araujo C P, et al. Amsterdam: Gordon and Breach, 1996: 47
[163] Streiffer S K, et al. J Appl Phys, 1999, 86: 4564
[164] Vogt H. Ferroelectrics, 1997, 202: 157
[165] Bloch F. Z Phys, 1930, 61: 206
[166] Lax B, Button K J. Microwave Ferrites and Ferrimagnetics. New York: McGraw-Hill, 1962
[167] Herring C, Kittel C. Phys Rev, 1951, 81: 869
[168] Kalinikos B A, Slavin A N. J Phys C, 1986, 19: 7013
[169] Damon R W, Eshbach J R. J Phys Chem Solids, 1961, 19: 308
[170] Kittel C. Phys Rev, 1948, 73: 155
[171] Joseph R I, Schlomann E. J Appl Phys, 1965, 36: 1579
[172] Grunberg P, Schreiber, Bradsky M B, Sower H, Phys Rev Lett, 1986, 57: 2442
[173] Swiatek P, Saurenbach F, Pang Y, Grunberg P, Zinn W. J Appl Phys, 1987, 61: 3753
[174] Vohl M, Barnas J, Grunberg P. Phys Rev B, 1989, 39: 12003

[175] Vohl M, Wolf J A, Grunberg P, Sporl K, Weller D, Zeper B. J Magn Magn Mater, 1991, 93: 403
[176] Cochran J F, Dutcher J R. J Appl Phys, 1988, 64: 508
[177] Roussigne Y, Ganot F, Dugautier C, Moch P, Renard D. Phys Rev B, 1995, 52: 350
[178] Zivieri R, Giovannini L, Nizzoli F, Carlotti G, Gubbiottia G, De Crescenzi M. J Appl Phys, 2001, 89: 7077
[179] Liu Y L, Siu G G. Chin J Light Scattering, 2002, 14: 20
[180] Gubbiotti G, Carlotti G, Montecchiari A, De Crescenzi M, Zivieri R, Giovannini L, Nizzoli F. Phys Rev B, 2000, 62: 16109
[181] Giovannini L, Zivieri R, Gubbiotti G, Carlotti G, Pareti L, Turilli G. Phys Rev B, 2001, 63: 104405
[182] Gurevich A G, Melkov G A. Magnetization Oscillations and Waves. New York: CRC Press, 1996.
[183] Adeyeye A O, Bland J A C, Daboo C, Lee J, Ebels U, Ahmed H, J Appl Phys, 1996, 79: 6120
[184] Ercole A, Adeyeye A O, Bland J A C, Hasko D G. Phys Rev B, 1998, 58: 345
[185] Cherif S M, Roussigne Y, Moch P, Hennequin J F, Labrune M. J Appl Phys, 1999, 85: 5477
[186] Mathieu C, Jorzick J, Frank A, Demokritov S O, Hillebrands B, Bartenlian B, Chappert C, Decanini D, Rousseaux F, Cambril E. Phys Rev Lett, 1998, 81: 3968
[187] Demokritova S O, Hillebrands B, Slavin A N. Physics Reports, 2001, 348: 441
[188] Rodney S R. Nature, 1995, 372: 731
[189] Yang P D, Lieber C M. Science, 1996, 273: 1836
[190] Schonenberger C, Van der Zande B M I, Fokkink L G J. J Phys Chem B, 1997, 101: 5497
[191] Liu J F, Yang K Z, Lu Z H. J Am Chem Soc, 1997, 119: 11061
[192] Martinet Z, Reinhardt F, Gustsfsson A. Appl Phys Lett, 1998, 72: 701
[193] Ozaki N, Ohno Y, Takeda S. Appl Phys Lett, 1998, 73: 3700
[194] Masuda M, Hanada T, Yase K, Shimizu T. Macromolecules, 1998, 31: 9403
[195] Braun E, Eichen Y, Sivan U, Ben-Yoseph G. Nature, 1998, 391: 775
[196] Morales A M, Lieber C M. Science, 1998, 279: 208
[197] Lee S T, Wang N, Zhang Y F, Tang Y H. MRS Bulletin, 1999, 24: 36
[198] Cohen R E. Nature, 1992, 385: 136
[199] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Appl Phys Lett, 2002, 80: 309
[200] Gudlksen M S, Lauhon L J, Wang J F, Smith D V, Lieber C M. Nature, 2002, 415: 617
[201] Ting J M, Chang C C. Appl Phys Lett, 2002, 80: 324
[202] Lao J Y, Wen J G, Ren Z F. Nano Lett, 2002, 2: 1287
[203] Liu C H, Yin W C, Au F C K, Ding J X, Lee C S, Lee S T. Appl Phys Lett, 2003, 83: 3168
[204] Mao Y, Banerjee S, Wong S S. J Am Chem Soc, 2003, 125: 15719
[205] Liu B, Zeng H C. J Phys Chem B, 2004, 108: 5867
[206] Mao Y B, Wong S S. J Am Chem Soc, 2004, 126: 15245
[207] Urban J J, Yun W S, Gu Q, Park H K. J Am Chem Soc, 2002, 124: 1186
[208] J G Yu, Yu J C, Ho W K, Wu L, Wang X C. J Am Chem Soc, 2004, 126: 3422
[209] Kim N H, Kim H W. Applied Surface Science, 2005, 242: 29
[210] Wang Z L. Materials Today, June,26, 2004.
[211] Wang Z L. Adv Mater, 2003, 15: 432
[212] Zhou J X, Zhang M S, Hong J M, Yin Z. Solid State Commun, 2006, 138: 242
[213] Scott J F. J Chem Phys, 1970, 53: 853
[214] Traylor J G, Smith H G, Nicklow R M, Wilkinson M K. Phys Rev B, 1971, 3: 3457
[215] Shek C H, Lin G M, Lai J K L. Nanostruct Mater, 1999, 11: 831
[216] Yu K N, Xiong Y H, Liu Y L, Xiong C S. Phys Rev B, 1997, 55: 2666
[217] Cheng B, Russell J M, Shi W, Zhang L, Samulski E T. J Am Chem Soc, 2004, 126: 5972
[218] Katiyar R S, Dawson P, Hargreave M M, Wilkinson G R. J Phys C, 1971, 4: 2421

[219] Abello L, Bochu B, Gaskov A, Koudryavtseva S, Lucazeau G, Roumvantesva M. J Solid State Chem, 1998, 135: 78
[220] Jeong J, Choi S P, Chang C I, Shin D C, Park J S, Lee B T, Park Y J, Song H J. Solid State Commun, 2003, 127: 595
[221] Ishikawa K, Yoshikawa K, Okada N. Phys Rev B, 1988, 37: 5852
[222] Deng Y, Wang J L, Zhang M S, Zhu K R, Hong J M, Gu Q R, Yin Z. Mats Lett, 2005, 59: 3272
[223] 张明生, 尹真, 陈强, 戴庆平等. 自然科学进展, 1994, 4: 803
[224] Wang W, Xu C, Wang G, Liu Y, Zheng C. Adv Mater, 2002, 14: 837
[225] Rand M J, Roberts J F. J Electrochem Soc, 1968, 115: 423
[226] Zupan J, Kolar D. J Phys C, 1972, 5: 3097
[227] Hoffman D, Doll G L, Eklund P C. Phys Rev B, 1984, 30: 6051
[228] Tarrio C, Schnatterly S E. Phys Rev B, 1989, 40: 7852
[229] Suenaga K, Collix C, Demoncy N, Loiseau A, Pascard H, Willaime F. Science, 1997, 278: 653
[230] Han W Q, Mickelson W, Cumings J, Zettl A. Appl Phys Lett, 2002, 81: 1110
[231] Geick R, Perry C H, Rupprecht G. Phys Rev, 1966, 146: 543
[232] Nemanich R J, Lucovsky G, Solin S A. Lattice Dynamics. Balkanski M. Paris: Flammarion, 1975: 619
[233] Wu J, Han W Q, Walukiewicz W, Ager J W, Shan W, Haller E E, Zettl A. Nano Lett, 2004, 4: 7647
[234] Okada S, Saito S, Oshiyama A. Phys Rev B, 2002, 65: 165410
[235] Kim H S, Mair R A, Li J, Lin J Y, Jiang H X. Appl Phys Lett, 2000, 76: 1252
[236] Scott J F, Pouligny B, Zhang M S. Laser Spectroscopy of Fast KNO_3 Ferroelectric Switches: Invited Talk at Laser Optics of Condensed Matter, 1988
[237] Zhang M S, Chen W C, Zhen Z. Optic Properties and Microstructures of Pure and Ce-doped Nanocrystals Barium Titanate: Invited Talk at The Fifth IUMRS Intern Conf on Advanced Materials, Beijing, June 13-18, 1999
[238] 张树霖, 朱邦芬, 尚尔铁等. 一维纳米材料的拉曼光谱与材料特性和电声子结构的关联: 全国光电子物理及应用前沿问题研讨会邀请报告, 宁波, 1998
[239] 张明生. 铁电光电材料的光散射研究. 全国光电子物理及应用前沿问题研讨会邀请报告, 宁波, 1998
[240] 汪兆平, 韩和相, 李国华. 碳纳米管的拉曼散射研究. 光散射学报, 1999, 11: 28
[241] 王玉芳, 蓝国祥. 碳纳米管的结构、对称性及晶格动力学. 光散射学报, 1999, 11: 36
[242] 丁佩, 梁二军. 碳纳米管拉曼光谱研究新进展. 光散射学报, 2001, 13: 167
[243] 张树霖. 一维纳米材料的拉曼光谱学研究. 光散射学报, 2000, 12: 63

习题和思考题

1. 拉曼光散射谱给出了散射强度和散射频率之间的关系，为什么横坐标散射频率采用波数(cm^{-1})为单位？
2. 三类光散射——瑞利散射，布里渊散射和拉曼散射的频谱范围分别是多少，它们分别以什么单位表示？
3. 瑞利谱和布里渊谱，布里渊谱和拉曼谱之间存在频谱间隙，采用哪些测量技术可以覆盖这两个间隙？
4. 理想气体的动能等于$(3/2)\ k_BT$，其中k_B是玻尔兹曼常量($= 1.380658\times10^{-23}J\cdot K^{-1}$)，$T$是温度，试求室温下以波数表示其动能等于多少？
5. 光散射测量哪三个基本参量，这些参量包含哪些信息？
6. 退偏度的定义是什么，四氯化碳的退偏振线和偏振线的退偏度分别等于多少？
7. 比较光散射，中子散射和X射线散射的优点和缺点.
8. 用经典的分子极化理论求证一级斯托克斯和反斯托克斯光散射.
9. 光散射系统的总能量哈密顿量由哪几项组成，它们分别代表哪些物理含义？
10. 电子在辐射场中的哈密顿量有两项，即平方项($\boldsymbol{A}^2$)和交叉项($\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P}$)，试问交叉项的物理意义是什么?
11. 求感应辐射的跃迁概率.
12. 求瑞利散射和拉曼散射跃迁概率，以费恩曼图画出它们的跃迁过程并给以解释.
13. 叙述多声子散射的理论框架并给出实验例子予以说明.
14. 作图证明一次二度轴的旋转加上y-z平面的反映操作等同于一次x-z平面的反映操作.
15. 分子对称的特征标表给出了四列区域，叙述这四个区域的含义.
16. PCl_3分子具有C_{3v}点群，CO_3^{2-}根具有D_{3h}点群，根据附录1给出的C_{3v}和D_{3h}点群特征标表，求PCl_3分子和CO_3^{2-}根的简正振动.
17. 给出一级、二级振动拉曼光谱和分子转动拉曼光谱的选择定则.
18. 求球形粒子的瑞利散射截面和米散射截面.
19. 区分瑞利散射，共振瑞利散射，超瑞利散射和受激瑞利散射.
20. 什么是动态光散射? 如何用光子相关谱仪测量溶液分子的扩散系数?
21. 什么是时间分辨表面波米散射?
22. 举例说明瑞利散射和米散射的应用.

23. 给出布里渊散射的动量守恒和能量守恒关系.
24. 给出布里渊散射中声速和弹性常量的关系.
25. 叙述布里渊散射的法布里-珀罗干涉仪的工作原理.
26. 如果调节法布里-珀罗干涉仪两块镜子之间的距离为 5 mm, 计算该干涉仪的自由谱范围.
27. 叙述布里渊光谱仪的工作原理以及串接布里渊光谱仪的优点.
28. 区分共振布里渊散射, 受激布里渊散射和相干瑞利-布里渊散射.
29. 列举受激布里渊散射的应用.
30. 作图叙述碳氢原子分子具有哪几种振动模.
31. 比较拉曼光谱和红外吸收光谱的主要差异.
32. 从偶极子振荡推导拉曼散射的微分散射截面和二阶极化率拉曼张量元关系.
33. 拉曼散射有哪三种散射的几何组态? $x(zz)y$, $x(zz)x$, $y(xx)\overline{y}$ 分别表示哪三种散射几何组态? 其中每一个字母连同相关符号代表的含义参考第 7 章 7.6 节.
34. 举例说明如何查表 6-2-1, 运用二阶极化率拉曼张量元确定拉曼正则振动模.
35. 用图形规则画出单声子湮没的一级拉曼散射过程.
36. 比较二级拉曼散射的线型谱和连续谱的差异, 如何区分一级拉曼谱和二级拉曼谱?
37. 叙述自发拉曼散射和共振拉曼散射的原理和差异.
38. 傅里叶变换(FT)拉曼光谱仪的基本原理.
39. 作图说明近场拉曼光谱仪具有哪几种工作模式.
40. 叙述共振拉曼散射的三类模式: 简单共振拉曼散射, 广义共振拉曼散射和广义双共振拉曼散射?
41. 什么是黄昆方程和 LST 关系?
42. 立方晶格的极化声子色散关系.
43. 什么是方诺效应? 举例说明材料中出现的方诺效应.
44. 叙述两能级系统能量转移的三种基本过程.
45. 自发辐射的原子线宽主要由哪几项构成的, 它们分别包含什么物理内容?
46. 叙述比较激光器谐振腔的三类几何组态: 平面镜平行型, 球面镜共焦型和球面镜–平面镜组合型的优缺点.
47. 说明激光二极管泵浦的固体小型激光器($Nd:YVO_4$)的工作原理.
48. 叙述自由电子激光器的结构和工作原理, 并举例说明其应用.
49. 试比较色散部件光栅单色仪和限波(Notch)滤波器装置的特点和差异.
50. 多通道的光电转换器件有哪些? 电荷耦合器件(CCD)具有哪些特长? 它具有哪些基本参量?

51. 举例说明光散射的三种几何组态是对什么样的材料进行测量并得到什么样的信息?
52. 金刚石顶锥测量压力拉曼光谱是采用什么方法进行压力标定的?
53. 非线性拉曼散射包括哪些散射?它们分别属于几光子过程?
54. 叙述时间分辨皮秒拉曼光谱技术中采用的克尔门技术的工作原理.
55. 受激拉曼散射的原理是什么?它分成哪几种类型?
56. 列举三种稳态增益大的受激拉曼散射材料, 给出它们的稳态增益值 (cm/GW).
57. 画出两光子和三光子超拉曼散射的能级图.
58. 给出相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)能级图, 并画出它的非共线束匹配和共线束匹配的波矢守恒图.
59. 相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)显微镜的原理, 主要的工作模式以及特点.
60. 简述时间分辨CARS显微镜的实验系统和工作原理, 举例说明与通常的CARS显微镜相比具有什么优点.
61. 说明一级相变, 二级相变和高级相变的特点和差异.
62. 叙述铁电和反铁电的广义定义, 举例说明如何通过拉曼散射确定某种材料是铁电体而不是反铁电体.
63. 当只考虑洛伦兹场 $4\pi\boldsymbol{P}/3$ 情形下求证位移型相变的软模频率公式 $\mu\omega_{\mathrm{TO}}^2 = R_0' - \dfrac{4\pi(\varepsilon_\infty+2)(z'e)^2}{9V}$ (其中μ为折合质量, ω_{TO}为横向光学声子, R'_0为有效短程力, ε_∞为高频介电常量, z'为有效配位电荷); 当不仅考虑洛伦兹场 $4\pi\boldsymbol{P}/3$, 而且计及宏观场$-4\pi\boldsymbol{P}$ 的情形下, 求证纵向光学声子频率公式 $\mu\omega_{\mathrm{LO}}^2 = R_0' + \dfrac{8\pi(\varepsilon_\infty+2)(z'e)^2}{9V}$ 比较这两个公式的不同物理含义.
64. 位移型相变和有序–无序相变在拉曼光谱的测量上表现出怎样的特点和差异, 举例说明之.
65. 什么是无公度相, 锁定相? 举例说明材料的无公度相变温度和锁定相变温度.
66. 画出无公度材料两种“元激发”(振幅子和相位子)的ω~k_{I}色散关系图(其中 k_{I}是无公度波矢).
67. 叙述如何运用拉曼散射和布里渊散射分别研究位移型无公度相变和有序–无序无公度相变.
68. 什么是量子顺电体? 举例说明由布里渊散射研究量子顺电相变.
69. 低原子序数材料压力有关的相变研究具有何种意义? 说明水在压力下的相变的拉曼散射研究得到哪些信息.
70. 鉴别超导体的两个基本特性是什么? 比较第一类超导体和第二类超导体的特点和差异.

71. YBaCuO 超导体的频率和浓度的经验公式是什么?
72. 指认 YBaCuO, BiSrCaCuO, TlBaCaCuO, HgBaCaCuO 超导体的晶格振动模，比较它们的电子散射和能隙特点.
73. YBaCuO 和 BiSrCaCuO 超导体的方诺(Fano)耦合系数有什么差异?
74. MgB_2 超导体的结构特点和压力下的拉曼谱特性.
75. 比较 Si 纳米结构的声学声子限制效应和光学声子限制效应的差异.
76. 纳米半导体的自旋反转拉曼散射的原理及其获得的信息.
77. 讨论界面和衬底不同的层厚对界面声子的影响.
78. GaAs 多量子阱微腔的极化声子的色散关系和弛豫机制.
79. 给出几个不同波长(633 nm, 514.4 nm, 488 nm, 457 nm, 325 nm, 244 nm)入射激光照射半导体 Si 和 Ge 的贯穿深度.
80. 叙述 Ge-Si 应变层超晶格中拉曼频移和应变关系.
81. 列举 10 类分子在 10 种不同的衬底上出现表面增强拉曼效应.
82. 叙述表面增强拉曼效应两种增强机制，电磁增强和化学增强的基本思想.
83. 列举 4~7 类 SERS 的吸附物——活性衬底并比较其优缺点.
84. 简述单分子 SERS 的过程和 10^{14}~10^{15} 巨增强理论.
85. 画出针尖表面增强拉曼效应(T-SERS)的系统，简述其工作原理.
86. 给出液晶聚合物的分类和分子结构.
87. 举例说明时间分辨拉曼光谱和 CARS 取得聚合物分子的激发和弛豫过程的信息.
88. 给出聚苯乙烯纳米薄膜的纵向导向模和纵向声速、膜厚的关系；瑞利波频率和相速的关系.
89. 比较聚合物薄膜玻璃相变和声子弛豫的拉曼光谱以及布里渊光谱研究的特点和差异.
90. 列举四种光散射技术在聚合物的其他研究方面的应用.
91. 给出液晶相的分类.
92. 拉曼散射如何研究液晶的取向序和构象.
93. 举例说明拉曼光谱研究铁电液晶相变.
94. 液晶聚合物在电场下的拉曼散射和弹性散射具有哪些不同特点?
95. 叙述掺杂晶体中的局域模，共振模和间隙模.
96. 指认 C_{60} 一级和二级拉曼正则振动模.
97. 给出碳纳米管结构有关的拉曼谱以及径向呼吸模频率−线径经验公式.
98. 举例说明纳米结构材料声子限制效应，应变效应，相变的尺寸效应.
99. 举例说明薄膜中的声子硬化的衬底效应和电场效应.
100. 举例说明一维纳米结构的声子特性.

附　　录

附录 A　点群(包括晶体的 32 个点群)不可约表示的特征标表

A.1　非轴向群 C_1, C_s 和 C_i

C_1	E
A	1

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	−1	z, R_x, R_y	xz, yz

C_i	E	i		
A'	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A''	1	−1	x, y, z	

A.2　C_n 群

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	−1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_3	E	C_3	C_3^2		$[\varepsilon = e^{i2\pi/3}]$
A	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E	1 1	ε ε^*	ε^* ε	(x, y) (R_x, R_y)	(x^2+y^2, xy) (yz, xz)

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1		x^2-y^2, xy
E	1 1	i −i	−1 −1	−i i	(x, y) (R_x, R_y)	(yz, xz)

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		
A	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2
E_1	1 1	ε ε^*	ε^2 ε^{2*}	ε^{2*} ε^2	ε^* ε	$x+\mathrm{i}y, R_x+\mathrm{i}R_y$ $x-\mathrm{i}y, R_x-\mathrm{i}R_y$	(yz, xz)
E_2	1 1	ε^2 ε^{2*}	ε^* ε	ε ε^*	ε^{2*} ε^2	$[\varepsilon = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi/3}]$	(x^2-y^2, xy)

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	1	−1		
E_1	1 1	ε ε^*	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	−1 −1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	ε^* ε	(x, y) (R_x, R_y)	(yz, xz)
E_2	1 1	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	1 1	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$[\varepsilon = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi/3}]$	(x^2-y^2, xy)

C_7	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6		
A	1	1	1	1	1	1	1	z	R_z, x^2+y^2
E_1	1 1	ε ε^*	ε^2 ε^{2*}	ε^3 ε^{3*}	ε^{3*} ε^{3*}	ε^2 ε^2	ε^* ε	$x+\mathrm{i}y, R_x+\mathrm{i}R_y$ $x-\mathrm{i}y, R_x-\mathrm{i}R_y$	(xz, yz)
E_2	1 1	ε^2 ε^{2*}	ε^{3*} ε^3	ε^* ε	ε ε^*	ε^3 ε^{3*}	ε^{2*} ε^2		(x^2-y^2, xy)
E_3	1 1	ε^3 ε^{3*}	ε^* ε	ε^2 ε^{2*}	ε^{2*} ε^2	ε ε^*	ε^{3*} ε^3		$[\varepsilon = \mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi/7}]$

C_8	E	C_8	C_4	C_8^3	C_2	C_8^5	C_4^3	C_8^7		
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z	R_z, x^2+y^2
B	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_1	1 1	ε ε^*	i −i	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	−1 −1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	−i i	ε^* ε	$x+\mathrm{i}y, R_x+\mathrm{i}R_y$ $x-\mathrm{i}y, R_x-\mathrm{i}R_y$	(xz, yz)
E_2	1 1	i −i	−1 −1	−i i	1 1	i −i	−1 −1	−i i		(x^2-y^2, xy)
E_3	1 1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	i −i	ε^* ε	−1 −1	ε ε^*	−i i	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$		$[\varepsilon = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi/4}]$

A.3　D_n 群

D_2	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	−1	−1	1	z, R_z	xy
B_2	1	−1	1	−1	y, R_y	xz
B_3	1	1	−1	−1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	z, R_z	
A_3	2	−1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy)\ (xz, yz)$

D_4	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_{2d}'$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	z, R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_5	E	$2C_5^2$	$2C_5$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	z, R_z	
E_1	2	$2\cos(2\pi/5)$	$2\cos(4\pi/5)$	0	$(x, y)\ (R_x, R_y)$	(yz, xz)
E_2	2	$2\cos(4\pi/5)$	$2\cos(2\pi/5)$	0		(x^2-y^2, xy)

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	−1	−1	z, R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

D_7	E	$2C_7$	$2C_7^2$	$2C_7^3$	$7C_2'$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	−1	z, R_z	
E_1	2	$2\cos(2\pi/7)$	$2\cos(4\pi/7)$	$2\cos(6\pi/7)$	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	2	$2\cos(4\pi/7)$	$2\cos(6\pi/7)$	$2\cos(2\pi/7)$	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$2\cos(6\pi/7)$	$2\cos(2\pi/7)$	$2\cos(4\pi/7)$	0		

D_8	E	$2C_8$	$2C_4$	$2C_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	z, R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1		
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0		

A.4 C_{nv} 群

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (xz, yz)

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2C_v$	$2C_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	R_z	
E_1	2	$2\cos(2\pi/5)$	$2\cos(4\pi/5)$	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2\cos(4\pi/5)$	$2\cos(4\pi/5)$	0		(x^2-y^2, xy)

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(x, y),(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

C_{7v}	E	$2C_7$	$2C_7^2$	$2C_7^3$	$7\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	−1	R_z	
E_1	2	$2\cos(2\pi/7)$	$2\cos(4\pi/7)$	$2\cos(6\pi/7)$	0	$(x, y),(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2\cos(4\pi/7)$	$2\cos(6\pi/7)$	$2\cos(2\pi/7)$	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$2\cos(6\pi/7)$	$2\cos(2\pi/7)$	$2\cos(4\pi/7)$	0		

C_{8v}	E	$2C_8$	$2C_4$	$2C_8^3$	C_2	$4\sigma_v$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1		
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	$(x, y),(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0		

A.5　C_{nh} 群

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	−1	1	−1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	−1	1	x, y	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E'	1 1	ε ε^*	ε^* ε	1 1	ε ε^*	ε^* ε	$x+iy$ $x-iy$	(x^2-y^2, xy)
A''	1	1	1	−1	−1	−1	z	$[\varepsilon = e^{i2\pi/3}]$
E''	1 1	ε ε^*	ε^* ε	−1 −1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	R_x+iR_y R_x-iR_y	(xz, yz)

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		(x^2-y^2, xy)
E_g	1 1	i −i	−1 −1	−i i	1 1	i −i	1 −1	−i i	R_x+iR_y R_x-iR_y	(xz, yz)
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1		
E_u	1 1	i −i	−1 −1	−i i	−1 −1	−i i	1 1	i −i	$x+iy$ $x-iy$	

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^3	S_5^7	S_5^9		
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_1'	1 1	ε ε^*	ε^2 ε^{2*}	ε^{2*} ε^2	ε^* ε	1 1	ε ε^*	ε^{2*} ε^2	ε^2 ε^{2*}	ε^* ε	$x+\mathrm{i}y$ $x-\mathrm{i}y$	
E_2'	1 1	ε^2 ε^{2*}	ε^* ε	ε ε^*	ε^{2*} ε^2	1 1	ε^2 ε^{2*}	ε ε^*	ε^* ε	ε^{2*} ε^2		(x^2-y^2, xy)
A''	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	z	
E_1''	1 1	ε ε^*	ε^2 ε^{2*}	ε^{2*} ε^2	ε^* ε	−1 −1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^{2*}$ $-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$R_x+\mathrm{i}R_y$ $R_x-\mathrm{i}R_y$	(xz, yz)
E_2''	1 1	ε^2 ε^{2*}	ε^* ε	ε ε^*	ε^{2*} ε^2	−1 −1	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$-\varepsilon^{2*}$ $-\varepsilon^2$		$[\varepsilon = \mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi/5}]$

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_3^5	S_6^5	σ_h	S_6	S_3		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_{1g}	1 1	ε ε^*	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	−1 −1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	ε^* ε	1 1	ε ε^*	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	−1 −1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	ε^* ε	$R_x+\mathrm{i}R_y$ $R_x-\mathrm{i}R_y$	(xz, yz)
E_{2g}	1 1	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	1 1	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	1 1	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	1 1	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$		(x^2-y^2, xy)
A_u	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
E_{1u}	1 1	ε ε^*	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	−1 −1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	ε^* ε	−1 −1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	ε^* ε	1 1	ε ε^*	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$x+\mathrm{i}y$ $x-\mathrm{i}y$	
E_{2u}	1 1	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	1 1	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	−1 −1	ε^* ε	ε ε^*	−1 −1	ε^* ε	ε ε^*		$[\varepsilon = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi/3}]$

A.6　D_{nh} 群

D_{2h}	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	i	$\sigma(x,y)$	$\sigma(x,z)$	$\sigma(y,z)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_g	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	−1	−1	1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	1	−1	−1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x,y)	

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2'$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	1	− 1	1	1	1	− 1	R_z	
E_1'	2	$2\cos\frac{2\pi}{5}$	$2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	2	$2\cos\frac{2\pi}{5}$	$2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	(x,y)	
E_2'	2	$2\cos\frac{4\pi}{5}$	$2\cos\frac{2\pi}{5}$	0	2	$2\cos\frac{4\pi}{5}$	$2\cos\frac{2\pi}{5}$	0		(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	1	− 1	− 1	− 1	− 1		
A_2''	1	1	1	− 1	− 1	− 1	− 1	1	z	
E_1''	2	$2\cos\frac{2\pi}{5}$	$2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	− 2	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	2	$2\cos\frac{4\pi}{5}$	$2\cos\frac{2\pi}{5}$	0	− 2	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	0		

注: x 轴与 C_2'轴重合.

D_{6h}	E	C_6^3	$2C_6^2$	$2C_6$	$3C_2$	$3C_2'$	i	iC_6^3	$2iC_6^2$	$2iC_6$	$3iC_2$	$3iC_2'$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	−2	−1	1	0	0	2	−2	−1	1	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	2	−1	−1	0	0	2	2	−1	−1	0	0		x^2-y^2
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	−2	−1	1	0	0	−2	2	1	−1	0	0	(x,y)	
E_{2u}	2	2	−1	−1	0	0	−2	−2	1	1	0	0		

D_{7h}	E	$2C_7$	$2C_7^2$	$2C_7^3$	$7C_2'$	σ_h	$2S_7$	$2S_7^3$	$2S_7^5$	$7\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	1	1	−1	1	1	1	1	−1	R_z	
E_1'	2	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	0	2	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	0	(x, y)	
E_2'	2	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	0	2	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	0		(x^2-y^2, xy)
E_3'	2	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	0	2	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	0		
A_1''	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_1''	2	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	0	−2	$-2\cos\frac{2\pi}{7}$	$-2\cos\frac{4\pi}{7}$	$-2\cos\frac{6\pi}{7}$	0	(R_x,R_y)	(xz, yz)
E_2''	2	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	0	−2	$-2\cos\frac{4\pi}{7}$	$-2\cos\frac{6\pi}{7}$	$-2\cos\frac{2\pi}{7}$	0		
E_3''	2	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	0	−2	$-2\cos\frac{6\pi}{7}$	$-2\cos\frac{2\pi}{7}$	$-2\cos\frac{4\pi}{7}$	0		

D_{8h}	E	$2C_8$	$2C_8^3$	$2C_4$	$C_2(z)$	$4C_2'$	$4C_2''$	i	$2S_8^3$	$2S_8$	$2S_4$	σ_h	$4\sigma_v$	$4\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	1		
E_{1g}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	(R_x,R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	0	0	−2	2	0	0	2	0	0	−2	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_{3g}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
A_{2u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1		
E_{1u}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	0	0	−2	2	0	0	−2	0	0	2	−2	0	0		
E_{3u}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0		

A.7 D_{nd} 群

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x, y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{5d}	E	$2C_5^2$	$2C_5$	$5C_2$	i	$2iC_5^2$	$2iC_5$	$5iC_2$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_{1g}	2	$2\cos\frac{2\pi}{5}$	$2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	2	$2\cos\frac{2\pi}{5}$	$2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	$2\cos\frac{4\pi}{5}$	$2\cos\frac{2\pi}{5}$	0	2	$2\cos\frac{4\pi}{5}$	$2\cos\frac{2\pi}{5}$	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_{1u}	2	$2\cos\frac{2\pi}{5}$	$2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	−2	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	(x, y)	
E_{2u}	2	$2\cos\frac{4\pi}{5}$	$2\cos\frac{2\pi}{5}$	0	−2	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	0		

D_{6d}	E	S_{12}	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	−1	$-\sqrt{3}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	−1	−2	−1	1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	0	−2	0	2	0	−2	0	0		
E_4	2	−1	−1	2	−1	−1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	−1	$\sqrt{3}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{7d}	E	$2C_7$	$2C_7^2$	$2C_7^3$	$7C_2'$	i	$2S_{14}^5$	$2S_{14}^3$	$2S_{14}$	$7\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	−1	R_z	
E_{1g}	2	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	0	2	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	0	2	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	0		(x^2-y^2, xy)
E_{3g}	2	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	0	2	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_{1u}	2	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	0	−2	$-2\cos\frac{2\pi}{7}$	$-2\cos\frac{4\pi}{7}$	$-2\cos\frac{6\pi}{7}$	0	(x, y)	
E_{2u}	2	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	0	−2	$-2\cos\frac{4\pi}{7}$	$-2\cos\frac{6\pi}{7}$	$-2\cos\frac{2\pi}{7}$	0		
E_{3u}	2	$2\cos\frac{6\pi}{7}$	$2\cos\frac{2\pi}{7}$	$2\cos\frac{4\pi}{7}$	0	−2	$-2\cos\frac{6\pi}{7}$	$-2\cos\frac{2\pi}{7}$	$-2\cos\frac{4\pi}{7}$	0		

D_{8d}	E	$2S_{16}$	$2C_8$	$2S_{16}^3$	$2C_4$	$2S_{16}^5$	$2C_8^3$	$2S_{16}^7$	C_2	$8C_2'$	$8\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$2\cos\frac{\pi}{8}$	$\sqrt{2}$	$2\cos\frac{3\pi}{8}$	0	$-2\cos\frac{3\pi}{8}$	$-\sqrt{2}$	$-2\cos\frac{\pi}{8}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$2\cos\frac{3\pi}{8}$	$-\sqrt{2}$	$-2\cos\frac{\pi}{8}$	0	$2\cos\frac{\pi}{8}$	$\sqrt{2}$	$-2\cos\frac{3\pi}{8}$	−2	0	0		
E_4	2	0	−2	0	2	0	−2	0	2	0	0		
E_5	2	$-2\cos\frac{3\pi}{8}$	$-\sqrt{2}$	$2\cos\frac{\pi}{8}$	0	$-2\cos\frac{\pi}{8}$	$\sqrt{2}$	$2\cos\frac{3\pi}{8}$	−2	0	0		
E_6	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	2	0	0		
E_7	2	$-2\cos\frac{\pi}{8}$	$\sqrt{2}$	$-2\cos\frac{3\pi}{8}$	0	$2\cos\frac{3\pi}{8}$	$-\sqrt{2}$	$2\cos\frac{\pi}{8}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

A.8　线性 $C_{\infty v}$ 和 $D_{\infty h}$ 群

	E	$2C_\infty$	…	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty$	…	$\infty C_2'$		
$A_{1g}=\Sigma_g^+$	1	1	…	1	1	1	…	1		x^2+y^2, z^2
$A_{2g}=\Sigma_g^-$	1	1	…	−1	1	1	…	−1	R_z	
$E_{1g}=\Pi_g$	2	$2\cos\phi$	…	0	2	$-2\cos\phi$	…	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
$E_{2g}=\Delta_g$	2	$2\cos 2\phi$	…	0	2	$2\cos 2\phi$	…	0		(x^2-y^2, xy)
$E_{3g}=\Phi_g$	2	$2\cos 3\phi$	…	0	2	$-2\cos 3\phi$	…	0		
E_{ng}	2	$2\cos n\phi$	…	0	2	$(-1)^n 2\cos n\phi$	…	0		
…	…	…	…	…	…	…	…	…		
$A_{1u}=\Sigma_u^+$	1	1	…	1	−1	−1	…	−1	z	
$A_{2u}=\Sigma_u^-$	1	1	…	−1	−1	−1	…	1		
$E_{1u}=\Pi_u$	2	$2\cos\phi$	…	0	−2	$-2\cos\phi$	…	0	(x, y)	
$E_{2u}=\Delta_u$	2	$2\cos 2\phi$	…	0	−2	$-2\cos 2\phi$	…	0		
$E_{3u}=\Phi_u$	2	$2\cos 3\phi$	…	0	−2	$2\cos 3\phi$	…	0		
E_{nu}	2	$2\cos n\phi$	…	0	−2	$(-1)^n 2\cos n\phi$	…	0		
…	…	…	…	…	…	…	…	…		

$C_{\infty v}$	E	$2C_\infty$	…	$\infty\sigma_v$		
$A_1=\Sigma^+$	1	1	…	1	z	x^2+y^2, z^2
$A_2=\Sigma^-$	1	1	…	−1	R_z	
$E_1=\Pi$	2	$2\cos\phi$	…	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
$E_2=\Delta$	2	$2\cos 2\phi$	…	0		(x^2-y^2, xy)
$E_3=\Phi$	2	$2\cos 3\phi$	…	0		
…	…	…	…	0		
E_n	2	$2\cos n\phi$	…	0		

A.9　S_n 群

$S_2=C_i$	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A_u	1	−1	x, y, z	

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	z	x^2-y^2, xy
E	1 1	i −i	−1 −1	−i i	$x+iy$; R_x+iR_y $x-iy$; R_x-iR_y	(xz, yz)

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_g	1 1	ε ε^*	ε^* ε	1 1	ε ε^*	ε^* ε	R_x+iR_y R_x-iR_y	(x^2-y^2, xy) (xz, yz)
A_u	1	1	1	−1	−1	−1	z	
E_u	1 1	ε ε^*	ε^* ε	−1 −1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$x+iy$ $x-iy$	$[\varepsilon = e^{i2\pi/3}]$

S_8	E	S_8	C_4	S_8^3	C_2	S_8^5	C_4^3	S_8^7		
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	z	
E_1	1 1	ε ε^*	i −i	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	−1 −1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	−i i	ε^* ε	$x+iy$ $x-iy$	$[\varepsilon = e^{i\pi/4}]$
E_2	1 1	i −i	−1 −1	−i i	1 1	i −i	−1 −1	−i i		(x^2-y^2, xy)
E_3	1 1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	i −i	ε^* ε	−1 −1	ε ε^*	−i i	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	R_x+iR_y R_x-iR_y	(xz, yz)

S_{10}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	i	S_{10}^7	S_{10}^9	S_{10}	S_{10}^3		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_{1g}	1 1	ε ε^*	ε^2 ε^{2*}	ε^{2*} ε^2	ε^* ε	1 1	ε ε^*	ε^2 ε^{2*}	ε^{2*} ε^2	ε^* ε	R_x+iR_y R_x-iR_y	(xz, yz)
E_{2g}	1 1	ε^2 ε^{2*}	ε^* ε	ε ε^*	ε^{2*} ε^2	1 1	ε^2 ε^{2*}	ε^* ε	ε ε^*	ε^{2*} ε^2		(x^2-y^2, xy)
A_u	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	z	
E_{1u}	1 1	ε ε^*	ε^2 ε^{2*}	ε^{2*} ε^2	ε^* ε	−1 −1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^{2*}$ $-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$x+iy$ $x-iy$	
E_{2u}	1 1	ε^2 ε^{2*}	ε^* ε	ε ε^*	ε^{2*} ε^2	−1 −1	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^{2*}$ $-\varepsilon^2$		$[\varepsilon = e^{i2\pi/5}]$

S_{12}	E	S_{12}	C_6	S_4	C_3	S_{12}^5	C_2	S_{12}^7	C_3^2	S_4^3	C_6^5	S_{12}^{11}		
A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	z	
E_1	1 1	ε ε^*	ε^2 ε^{2*}	i −i	$-\varepsilon^{2*}$ $-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	−1 −1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$	−i i	ε^{2*} ε^2	ε^* ε	$x+iy$ $x-iy$	
E_2	1 1	ε^2 ε^{2*}	$-\varepsilon^{2*}$ ε^2	−1 −1	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$	ε^{2*} ε^2	1 1	ε^2 ε^{2*}	$-\varepsilon^{2*}$ $-\varepsilon^2$	−1 −1	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$	ε^{2*} ε^2		$(x^2-y^2,$ $xy)$
E_3	1 1	i −i	−1 −1	−i i	1 1	i −i	−1 −1	−i i	1 1	i −i	−1 −1	−i i		
E_4	1 1	$-\varepsilon^{2*}$ $-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$	1 1	$-\varepsilon^{2*}$ $-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$	1 1	$-\varepsilon^{2*}$ $-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$	1 1	$-\varepsilon^{2*}$ $-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$		$[\varepsilon = e^{i\pi/6}]$
E_5	1 1	$-\varepsilon^*$ ε	ε^{2*} ε^2	i −i	$-\varepsilon^2$ $-\varepsilon^{2*}$	ε ε^*	−1 −1	ε^* ε	$-\varepsilon^{2*}$ $-\varepsilon^2$	−i i	ε^2 ε^{2*}	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	R_x+iR_y R_x-iR_y	(xz, yz)

A.10 T，T_d和T_h群

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		
A	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E	1 1	ε ε^*	ε^* ε	1 1	$[\varepsilon = e^{i2\pi/3}]$	$(x^2-y^2, 2z^2-x^2-y^2)$
T	3	0	0	–1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)	(xy, xz, yz)

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(x^2-y^2, 2z^2-x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

T_h	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6^5$	$4S_6$	σ_h		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E_g	1 1	ε ε^*	ε^* ε	1 1	1 1	ε ε^*	ε^* ε	1 1		$(x^2-y^2, 2z^2-x^2-y^2)$
T_g	3	0	0	−1	3	0	0	−1	(R_x, R_y, R_z)	(xy, xz, yz)
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
E_u	1 1	ε ε^*	ε^* ε	1 1	−1 −1	$-\varepsilon$ $-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^*$ $-\varepsilon$	−1 −1		
T_u	3	0	0	−1	−3	0	0	1	(x, y, z)	$[\varepsilon = e^{i2\pi/3}]$

A.11 O和O_h群

O	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	– 1	– 1	1		
E	2	–1	0	0	2		$(x^2-y^2, 2z^2-x^2-y^2)$
T_1	3	0	–1	1	–1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	1	–1	–1		(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x,R_y,R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

A.12　I 和 I_h 群

I	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$		
A	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
T_1	3	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	0	−1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	−1		
G	4	−1	−1	1	0		
H	5	0	0	−1	1		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2, xy, xz, yz)$

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
T_{1g}	3	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	0	−1	3	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	−1	3	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	0	−1		
G_g	4	−1	−1	1	0	4	−1	−1	1	0		
H_g	5	0	0	−1	1	1	0	0	−1	1		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2, xy, xz, yz)$
A_u	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
T_{1u}	3	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	0	−1	−3	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	$2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	$-2\cos\frac{2\pi}{5}$	$-2\cos\frac{4\pi}{5}$	0	−1	−3	$2\cos\frac{4\pi}{5}$	$2\cos\frac{2\pi}{5}$	0	1		
G_u	4	−1	−1	1	0	−4	1	1	−1	0		
H_u	5	0	0	−1	1	−5	0	0	1	−1		

附录 B　C_{60}，手性碳纳米管，非手性靠背椅(n, m)和非手性锯齿型$(n,0)$碳纳米管点群的特征标表

B.1　手性碳纳米管(n, m)点群的特征标表

C_N	E	C	C^2	…	C^l	…	C^{N-1}
A	1	1	1	…	1	…	1
B	1	$(-1)^1$	$(-1)^2$	…	$(-1)^l$	…	$(-1)^{(N-1)}$
E_1	1 1	$\varepsilon^{1\cdot 1}$ $\varepsilon^{*1\cdot 1}$	$\varepsilon^{1\cdot 2}$ $\varepsilon^{*1\cdot 2}$	…	$\varepsilon^{1\cdot l}$ $\varepsilon^{*1\cdot l}$	…	$\varepsilon^{1(N-1)}$ $\varepsilon^{*1\cdot(N-1)}$
E_2	1 1	$\varepsilon^{2\cdot 1}$ $\varepsilon^{*2\cdot 1}$	$\varepsilon^{2\cdot 2}$ $\varepsilon^{*2\cdot 2}$	…	$\varepsilon^{2\cdot l}$ $\varepsilon^{*2\cdot l}$	…	$\varepsilon^{2\cdot(N-1)}$ $\varepsilon^{*2\cdot(N-1)}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
$E_{\frac{N}{2}-1}$	1 1	$\varepsilon^{(\frac{N}{2}-1)\cdot 1}$ $\varepsilon^{*(\frac{N}{2}-1)\cdot 1}$	$\varepsilon^{(\frac{N}{2}-1)\cdot 2}$ $\varepsilon^{*(\frac{N}{2}-1)\cdot 2}$	…	$\varepsilon^{(\frac{N}{2}-1)\cdot l}$ $\varepsilon^{*(\frac{N}{2}-1)\cdot l}$	…	$\varepsilon^{(\frac{N}{2}-1)\cdot(N-1)}$ $\varepsilon^{*(\frac{N}{2}-1)\cdot(N-1)}$

注：$N=2(n^2+m^2+nm)/d_R$ 是偶数，其中 $d_R = \gcd(2n+m, 2m+n)$, $\varepsilon=\exp(2\pi i/N)$.

B.2 非手性靠背椅(n, m)纳米管点群的特征标表

D_{2j}	E	C_{2j}^j	$2C_{2j}^{j-1}$	$2C_{2j}^{j-2}$	…	$2C_{2j}^2$	$2C_{2j}$	jC_2	jC_2'
A_1	1	1	1	1	…	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	…	1	1	−1	−1
B_1	1	$(-1)^j$	$(-1)^{j-1}$	$(-1)^{j-2}$	…	$(-1)^2$	$(-1)^1$	1	−1
B_2	1	$(-1)^j$	$(-1)^{j-1}$	$(-1)^{j-2}$	…	$(-1)^2$	$(-1)^1$	−1	1
E_1	2	$2(-1)^1$	$2\cos[1\cdot(j-1)\phi_j]$	$2\cos[1\cdot(j-2)\phi_j]$	…	$2\cos(1\cdot 2\phi_j)$	$2\cos(1\cdot 1\phi_j)$	0	0
E_2	2	$2(-1)^2$	$2\cos[1\cdot(j-1)\phi_j]$	$2\cos[1\cdot(j-2)\phi_j]$	…	$2\cos(1\cdot 2\phi_j)$	$2\cos(2\cdot 1\phi_j)$	0	0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮	⋮
E_{j-2}	2	$2(-1)^{j-2}$	$2\cos[(j-2)\cdot(j-1)\phi_j]$	$2\cos[(j-2)\cdot(j-2)\phi_j]$	…	$2\cos[(j-2)\cdot 2\phi_j]$	$2\cos[(j-2)\cdot 1\phi_j]$	0	0
E_{j-1}	2	$2(-1)^{j-1}$	$2\cos[(j-1)\cdot(j-1)\phi_j]$	$2\cos[(j-1)\cdot(j-2)\phi_j]$	…	$2\cos[(j-1)\cdot 2\phi_j]$	$2\cos[(j-1)\cdot 1\phi_j]$	0	0

注: $\phi_j = 2\pi/(2j) = \pi/j$.

B.3　非手性锯齿型(n,0)纳米管点群的特征标表

D_{2j+1}	E	$2C_{2j+1}^{j}$	$2C_{2j+1}^{j-1}$	…	$2C_{2j+1}^{2}$	$2C_{2j+1}$	$(2j+1)C_2$
A_1	1	1	1	…	1	1	1
A_2	1	1	1	…	1	1	–1
E_1	2	$2\cos(1\cdot j\phi_j)$	$2\cos[1\cdot(j-1)\phi_j]$	…	$2\cos[1\cdot 2\phi_j]$	$2\cos[1\cdot 1\phi_j]$	0
E_1	2	$2\cos(2\cdot j\phi_j)$	$2\cos[2\cdot(j-1)\phi_j]$	…	$2\cos[2\cdot 2\phi_j]$	$2\cos[2\cdot 1\phi_j]$	0
⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮
E_{j-1}	2	$2\cos[(j-1)\cdot j\phi_j]$	$2\cos[(j-1)\cdot(j-1)\phi_j]$	…	$2\cos[(j-1)\cdot 2\phi_j]$	$2\cos[(j-1)\cdot 1\phi_j]$	0
E_j	2	$2\cos[j\cdot j\phi_j]$	$2\cos[(j\cdot(j-1)\phi_j]$	…	$2\cos[j\cdot 2\phi_j]$	$2\cos[(j\cdot 1\phi_j)$	0

注: $\phi_j = 2\pi/(2j+1)$.

附录 C　材料的弹性常量

弹性常量的普适矩阵

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix}$$

1. 三斜系 (21 个独立常数)

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix}$$

2. 单斜系(13 个独立常数)

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & C_{26} \\ & & C_{33} & 0 & 0 & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & 0 \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix}$$

3. 正交系 (9 个独立常数)

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix}$$

4. 四方(角)系

(1) 点群 C_4, S_4, C_4 (7 个独立常数)

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & -C_{16} \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix}$$

(2)点群 $C_{4v}, D_{2d}, D_4, D_{4h}$ (6 个独立常数)

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix}$$

5. 三方(角)系

(1) 点群 C_3, S_6 (7 个独立常数)

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & -C_{15} & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & -C_{15} \\ & & & & C_{44} & C_{14} \\ & & & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{bmatrix}$$

(2)点群 C_{3v}, D_3, D_{3d} (6 个独立常数)

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & C_{14} \\ & & & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{bmatrix}$$

6. 六方(角)系(5 个独立常数)

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{bmatrix}$$

7. 立方系(3 个独立常数)

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{bmatrix}$$

8. 各向同性介质(2 个独立常数)

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) & 0 & 0 \\ & & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) & 0 \\ & & & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{bmatrix}$$

附录 D　材料的顺度系数和刚度系数及其变换关系

材料的顺度系数 s_{ij} 和刚度系数 c_{ij} 具有相同的矩阵表示形式，下面给出顺度系数的矩阵表示，刚度系数的矩阵表示可依此类推.

D.1　不同晶系的顺度系数的矩阵表示

(1) 三斜系(21 个常数)

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{12} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{13} & s_{23} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{14} & s_{24} & s_{34} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{15} & s_{25} & s_{35} & s_{45} & s_{55} & s_{56} \\ s_{16} & s_{26} & s_{36} & s_{46} & s_{56} & s_{66} \end{bmatrix}$$

(2) 单斜系(13 个常数)

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & s_{15} & 0 \\ s_{12} & s_{22} & s_{23} & 0 & s_{25} & 0 \\ s_{12} & s_{23} & s_{33} & 0 & s_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & s_{46} \\ s_{15} & s_{25} & s_{35} & 0 & s_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{46} & 0 & s_{66} \end{bmatrix}$$

(3) 正交系(9 个常数)

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{22} & s_{23} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{23} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{bmatrix}$$

(4) 四方系($4, \bar{4}, 4/m$ 类: 7 个常数)

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & s_{16} \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & -s_{16} \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ s_{16} & -s_{16} & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{bmatrix}$$

(4) 四方系($4mm, 422, \bar{4}2m,$ $4/mmm$ 类: 6 个常数)

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{bmatrix}$$

(5) 三角系($3, \bar{3}$ 类: 7 个常数)

$c_{46} = c_{25}, c_{56} = c_{14}, c_{66} = 1/2(c_{11}-c_{12})$

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & -s_{25} & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & -s_{14} & s_{25} & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ s_{14} & -s_{14} & 0 & s_{44} & 0 & 2s_{25} \\ -s_{25} & s_{25} & 0 & 0 & s_{44} & 2s_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 2s_{25} & 2s_{14} & 2(s_{11}-s_{12}) \end{bmatrix}$$

(5) 三角系(32, 3m, $\bar{3}m$ 类: 6 个常数)

$c_{56}=c_{14}$, $c_{66}=1/2(c_{11}-c_{12})$

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & -s_{14} & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ s_{14} & -s_{14} & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 2s_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2s_{14} & 2(s_{11}-s_{12}) \end{bmatrix}$$

(6) 六角系(5 个常数)

$c_{66}=1/2(c_{11}-c_{12})$

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(s_{11}-s_{12}) \end{bmatrix}$$

(7) 立方系(3 个常数)

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{bmatrix}$$

(8) 立方系各向同性(2 个常数)

$s_{12}=s_{11}-1/2s_{44}$, $c_{12}=c_{11}-2c_{44}$

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{bmatrix}$$

D.2　顺度系数和刚度系数的变换关系

对于具有一定对称性的晶体, 顺度系数 s_{ij} 和刚度系数 c_{ij} 之间具有简单的变换关系.下面给出的是从 s_{ij} 变成 c_{ij} 的例子

$$s_{11}+s_{12}=\frac{c_{33}}{c} \tag{D-2-1}$$

其中, $c=c_{33}(c_{11}+c_{12})-2c_{13}^2$

(1) 四方系(4mm, 422, $\bar{4}2m$ 类)

$$c_{11}+c_{12}=\frac{s_{33}}{s},\qquad c_{11}-c_{12}=\frac{1}{s_{11}-s_{12}},\qquad c_{13}=-\frac{s_{13}}{s},$$

$$c_{33}=\frac{s_{11}+s_{12}}{s},\qquad c_{44}=\frac{1}{s_{44}},\qquad c_{66}=\frac{1}{s_{66}} \tag{D-2-2}$$

其中, $s=s_{33}(s_{11}+s_{12})-2s_{13}^2$

(2) 三角系(3m, 32, $\bar{3}m$ 类)

$$c_{11}+c_{12}=\frac{s_{33}}{s},\qquad c_{11}-c_{12}=\frac{s_{44}}{s'},\qquad c_{13}=-\frac{s_{13}}{s},$$

$$c_{14}=-\frac{s_{14}}{s'},\qquad c_{33}=\frac{s_{11}+s_{12}}{s},\qquad c_{44}=\frac{s_{11}-s_{12}}{s'}\tag{D-2-3}$$

其中，$s=s_{33}(s_{11}+s_{12})-2s_{13}^2,\qquad s'-s_{44}(s_{11}-s_{12})-2s_{14}^2$

(3) 六角系

$$c_{11}+c_{12}=\frac{s_{33}}{s},\qquad c_{11}-c_{12}=\frac{1}{s_{11}-s_{12}},\qquad c_{13}=-\frac{s_{13}}{s},$$

$$c_{33}=\frac{s_{11}+s_{12}}{s},\qquad c_{44}=\frac{1}{s_{44}}\tag{D-2-4}$$

其中，$s=s_{33}(s_{11}+s_{12})-2s_{13}^2$

(4) 立方系

$$c_{11}=\frac{s_{11}+s_{12}}{(s_{11}-s_{12})(s_{11}+2s_{12})},\qquad c_{12}=\frac{-s_{12}}{(s_{11}-s_{12})(s_{11}+2s_{12})},$$

$$c_{44}=\frac{1}{s_{44}}\tag{D-2-5}$$

(5) 各向同性系

$$c_{11}=\frac{s_{11}+s_{12}}{(s_{11}-s_{12})(s_{11}+2s_{12})},\qquad c_{44}=\frac{1}{s_{44}}\tag{D-2-6}$$

D.3　一些材料的顺度系数(s_{ij} 单位：10^{-12}m/N)

材料	s_{11}	s_{22}	s_{33}	s_{44}	s_{55}	s_{66}	s_{12}	s_{13}	s_{14}	s_{16}	s_{23}
BNN	5.3	5.14	8.33	15.4	15.2	13.2	−1.98	−1.2			−1.25
$BaTiO_3$	8.05		15.7	18.4		8.84	−2.35	−5.24			
$BaTiO_3$*	9.1		9.5	22.8			−2.7	−2.9			
$BiGeO_3$	9.4			23			1.8				
金刚石	1.12			2.07			−0.22				
PZT-2*	11.6		14.8	45.0			−3.33	−4.97			
PZT-5H*	16.5		20.7	43.5			−4.78	−8.45			

续表

材料	s_{11}	s_{22}	s_{33}	s_{44}	s_{55}	s_{66}	s_{12}	s_{13}	s_{14}	s_{16}	s_{23}
LiF	11.35			15.9			−3.1				
$LiGaO_3$	7.3	9.2									
$LiNbO_3$	5.78		5.02	17.0			−1.01	−1.47	−1.02		
$LiTaO_3$	4.87		4.36	10.8			−0.58	−1.25	0.64		
MgO	4.08			6.76			−0.95				
KDP	17.5		20	77.7		161	−4	−7.5			
石英	12.77		9.60	20.04			−1.79	−1.22	−4.5		
罗息盐	52.0	36.8	35.9	150.2	350.3	104.2	−16.3	−11.6			−12.2
金红石	6.788		2.592	8.072		5.302	−4.017	−0.799			
蓝宝石	2.38		2.20	7.05			−0.70	−0.38	0.49		
NaF	11.5			35.6			−2.3				
$SrTiO_3$	3.73			8.09			−0.91				
CdSe	23.38		17.35	75.95			−11.22	−5.72			
CdS	20.69		16.97	66.49			−9.99	−5.81			
GaAs	12.64			18.6			−4.234				
Ge	9.78			14.90			−2.66				
Si	7.68			12.56			−2.14				
TeO_2	115.0		10.3	37.7		15.2	−104.8	−2.11			
ZnO_2	7.858		6.940	23.57			−3.432	−2.206			
ZnS	11.12		8.47	34.4			−4.56	−1.4			
Al	15.9			35.2			−5.8				
Au	23.3			23.8			−10.7				
Fe	7.57			8.62			−2.82				
Ni	8.0			8.44			−3.12				
Ag	23.2			22.9			−9.93				
Te	48.7		23.4	58.1			−6.9	−13.8			
Ti	9.59		6.99	21.4			−4.62	−1.90			
W	2.4			6.2			−0.6				

注: BNN- $Ba_2NaNb_5O_{15}$, “*” 代表已极化, 表中没有列入 s_{25}, 因表列所有材料均无 s_{25} 值.

D.4　一些材料的刚度系数(c_{ij} 单位：10^{10}N/m^2)

材料	c_{11}	c_{22}	c_{33}	c_{44}	c_{55}	c_{66}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	c_{16}	c_{23}
ADP	6.76		3.38	0.867		0.608	0.59	2.0			
BaF_2	9.20			2.57			4.18				
BNN	23.9	24.7	13.5	6.5	6.6	7.6	10.4	5.0			5.2
$BaTiO_3$	27.5		16.5	5.43		11.3	17.9	15.1			
$BaTiO_3$*	15.0		14.6	4.4			6.6	6.6			
$BiGeO_3$	11.58			4.36			2.70				
BiG 氧化物	12.80			2.55			3.05				
$CaMoO_3$	14.47		12.65	3.69		4.51	6.64	4.46		1.34	
金刚石	102			49.2			25				
铕铁石榴石	25.1			7.62			10.7				
熔融硅石	7．85			3.12							
重硅石玻璃	6.13			2.18							
轻硼酸盐	5.82			1.81							
派莱克斯	7.3			2.5							
T-40 玻璃	6.30			2.26							
碘酸	3.03	5.45	4.36	1.84	2.19	1.74	1.19	1.17			0.55
$PbMoO_3$	10.92		9.17	2.67		3.37	6.83	5.28		1.36	
PZT-2*	13.5		11.3	2.22			6.79	6.81			
PZT-5H*	12.6		11.7	2.30			7.95	8.41			
LiF	11.12			6.28			4.20				
$LiGaO_3$	–	–	14.7	5.42	4.45	–	–	–			–
$LiNbO_3$	20.3		24.5	6.0			5.3	7.5	0.9		
$LiTaO_3$	23.3		27.5	9.4			4.7	8.0	−1.1		
有机玻璃	0.848		0.143								
MgO	28.6			14.8			8.7				
聚乙烯	0.340			0.026							
聚苯乙烯	0.58			0.12							
KDP	7.85		7.63	1.23		0.61	3.2	3.87			

续表

材料	c_{11}	c_{22}	c_{33}	c_{44}	c_{55}	c_{66}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	c_{16}	c_{23}
石英	8.674		10.72	5.794			0.699	1.191	−1.791		
罗息盐	2.8	4.14	3.94	0.666	0.285	0.96	1.74	1.50			1.97
金红石	26.60		46.99	12.39		18.86	17.33	13.62			
蓝宝石	49.4		49.6	14.5			15.8	11.4	−2.3		
NaF	9.7			2.81			2.44				
$SrTiO_3$	31.8			12.4			10.2				
钇铝石榴石	33.32			11.50			11.07				
钇镓石榴石	29.03			9.55			11.73				
钇铁石榴石	26.8			7.66			11.06				
BeO	46.06		49.16	14.77			12.65	8.848			
CdSe	7.41		8.36	1.317			4.52	3.93			
CdS	9.07		9.38	1.504			5.81	5.10			
GaAs	11.88			5.94			5.38				
GaP	14.12			7.047			6.253				
Ge	12.89			6.71			4.83				
InSb	6.72			3.02			3.67				
InAs	8.329			3.959			4.526				
InP	10.22			4.60			5.76				
Si	16.57			7.956			6.39				
TeO_2	5.57		10.58	2.65		6.59	5.12	2.18			
ZnO_2	20.97		21.09	4.247			12.11	10.51			
ZnS	12.04		12.76	2.28			6.92	6.20			
Al 晶体	10.80			2.85			6.13				
Al 多晶	11.1			2.5							
Au 晶体	18.6			4.20			15.7				
Au 多晶	20.7			2.85							
In	4.535		4.515	0.646		1.207	4.006	4.151			
Fe 晶体	23.7			11.6			14.1				
Fe 多晶	27.7			8.2							
Ni 晶体	25.0			11.85			16.0				

续表

材料	c_{11}	c_{22}	c_{33}	c_{44}	c_{55}	c_{66}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	c_{16}	c_{23}
Ni 多晶	32.4			8.0							
Ag 晶体	11.9			4.37			8.94				
Ag 多晶	13.95			2.7							
Te	–		7.00	–			–	2.31	–		
Ti 晶体	16.2		18.1	4.67			9.2	6.9			
Ti 多晶	16.59			4.4							
W 晶体	50.2			15.2			19.9				
W 多晶	58.1			13.4							

注: BNN- $Ba_2NaNb_5O_{15}$, "*" 代表已极化. 表中没有列入 c_{25}, 因为表列所有材料均无 c_{25} 值.

附录 E　材料的压电应变常数和压电应力常数

材料的压电应力常数和压电应变常数具有相同的矩阵表示形式, 下面给出压电应变常数的矩阵表示, 压电应力常数的矩阵表示可依次类推.

E.1　不同晶系的压电应变常数的矩阵表示

(1) 三斜系(1)

$$\begin{bmatrix} d_{x1} & d_{x2} & d_{x3} & d_{x4} & d_{x5} & d_{x6} \\ d_{y1} & d_{y2} & d_{y3} & d_{y4} & d_{y5} & d_{y6} \\ d_{z1} & d_{z2} & d_{z3} & d_{z4} & d_{z5} & d_{z6} \end{bmatrix}$$

(2) 单斜系(2)

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{x4} & 0 & d_{x6} \\ d_{y1} & d_{y2} & d_{y3} & 0 & d_{y5} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{z4} & 0 & d_{z6} \end{bmatrix}$$

(3) 单斜系(m)

$$\begin{bmatrix} d_{x1} & d_{x2} & d_{x3} & 0 & d_{x5} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{y4} & 0 & d_{y6} \\ d_{z1} & d_{z2} & d_{z3} & 0 & d_{z5} & 0 \end{bmatrix}$$

(4) 正交系(222)

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{x4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{y5} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{z6} \end{bmatrix}$$

(5) 正交系($2mm$)

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{x5} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{y4} & 0 & 0 \\ d_{z1} & d_{z2} & d_{z3} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(6) 四方系($\bar{4}$)

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{x4} & d_{x5} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -d_{x5} & d_{x4} & 0 \\ d_{z1} & -d_{z1} & 0 & 0 & 0 & d_{z6} \end{bmatrix}$$

(7) 四方系(4)

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{x4} & d_{x5} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{x5} & -d_{x4} & 0 \\ d_{z1} & d_{z1} & d_{z3} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(8) 四方系($\bar{4}2m$)

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{x4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{x4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{z6} \end{bmatrix}$$

(9) 四方系(422)

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{x4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{x4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(10) 四方系(4mm)

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{x5} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{x5} & 0 & 0 \\ d_{z1} & d_{z1} & d_{z3} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(11) 三角系(3) $e_{x6}=-e_{y2},\ e_{y6}=-e_{x1}$

$$\begin{bmatrix} d_{x1} & -d_{x1} & 0 & d_{x4} & d_{x5} & -2d_{y2} \\ -d_{y2} & d_{y2} & 0 & d_{x5} & -d_{x4} & -2d_{x1} \\ d_{z1} & d_{z1} & d_{z3} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(12) 三角系(32) $e_{y6}=-e_{x1}$

$$\begin{bmatrix} d_{x1} & -d_{x1} & 0 & d_{x4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{x4} & -2d_{x1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(13) 三角系(3m) $e_{x6}=-e_{y2}$

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{x4} & d_{x5} & -2d_{y2} \\ -d_{y2} & d_{y2} & 0 & 0 & -d_{x5} & -2d_{x1} \\ d_{z1} & d_{z1} & d_{z3} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(14) 六角系(6)

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{x4} & d_{x5} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{x5} & -d_{x4} & 0 \\ d_{z1} & d_{z1} & d_{z3} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(15) 六角系(622)

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{x4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{x4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(16) 六角系(6mm)

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{x5} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{x5} & 0 & 0 \\ d_{z1} & d_{z1} & d_{z3} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(17) 六角系($\bar{6}$) $e_{x6}=-e_{y2},\ e_{y6}=-e_{x1}$

$$\begin{bmatrix} d_{x1} & -d_{x1} & 0 & 0 & 0 & -2d_{y2} \\ -d_{y2} & d_{y2} & 0 & 0 & 0 & -2d_{x1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(18) 六角系($\bar{6}m2$) $e_{y6}=-e_{x1}$

$$\begin{bmatrix} d_{x1} & -d_{x1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2d_{x1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(19) 立方系(23，$\bar{4}3m$)

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{x4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{x4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{x4} \end{bmatrix}$$

E.2　一些材料的压电应力常数($e_{ij}=e_{ji}$，单位：10^{-12}C/N)

材料	对称性	e_{x1}	e_{x4}	e_{x5}	e_{y2}	e_{y4}	e_{y5}	e_{z1}	e_{z2}	e_{z3}	e_{z6}
ADP	2*m*		0.101								0.134
BNN	2*mm*			2.8		3.4		–0.4	–0.3	4.3	
$BaTiO_3$	4*mm*			21.3				–2.74		3.70	
$BaTiO_3$	单轴			11.4				–4.35		17.5	
$BiGeO_3$	3*m*		0.0376								
BiGe 氧化物	$\overline{2}\,3$		0.99								
PZT-2	单轴			9.8				–1.9		9.0	
PZT-5H	单轴			17.0				–6.5		23.3	
$LiGaO_3$	2*mm*			–0.28		0.25		—	—	0.88	
$LiNbO_3$	3*m*			3.7	2.5			0.2		1.3	
$LiTaO_3$	3*m*			2.6	1.6			0.0		1.9	
KDP	2*m*		0.0172								0.14
石英	32	0.171	–0.0436								
罗息盐	222		2.23				0.154				0.115
BeO	6*mm*			—				–0.051		0.092	
CdS	6*mm*			–0.21				–0.24		0.44	
GaAs	3*m*		0.154								
GaP	3*m*		–0.10								
InSb	3*m*		0.71								
InP	3*m*		—								
TeO_2	422		0.216								
ZnO	6*mm*			–0.48				–0.573		1.32	
ZnS	6*mm*			–0.0638				–0.0140		0.272	

附录 F　当前拉曼光谱仪和激光弹性光散射仪

F.1　常规拉曼光谱仪

公司和型号	主要参数规格特点
法国 Jobin Yvon T-64000 三光栅拉曼 光谱仪	光谱范围: 紫外–近红外 250nm ~1μm; 最低低波数 2~5 cm^{-1}; 波数精度优于 0.01 cm^{-1}; 最佳空间分辨率 1 μm; 扫描步长 0.00066 nm(采用 1800gr/mm 光栅); 重复性好于 1 个像素; 焦距 640 mm(单级), 3×640 mm(三级); 具有单级、双级相加、三级相减、三级相加的不同色散配置,并可以方便转换; 可调谐双级(色散)相减单色仪作为激光(瑞利线)滤波器,最佳光谱分辨率 0.15 cm^{-1} (色散相加配置), 1 cm^{-1} (色散相减配置);这是目前唯一模块式三光栅 Raman 光谱仪.在低波数和高分辨率方面特显优越性能.通过转换光栅(从 100gr/mm 到 3600gr/mm)结合平面象差校正光栅实现紫外到近红外宽谱覆盖; 双级相减/单级模式可测量超低波数(2~5cm^{-1}),覆盖相当宽范围内的激发波长; 三级相加 3×640 mm 焦距可用于超高分辨率测量(<0.15cm^{-1}); 单级则光通量高,用以测量低信号样品、荧光和 PL 谱.具有真共焦点扫描和共焦线扫描成像能力; 具有双探测器,可以选择多道 CCD 或者单道 PMT 光电转换测量; 能同时测量斯托克斯和反斯托克斯拉曼谱.
法国 Jobin Yvon LabRAM 系列 小型拉曼 光谱仪	光谱范围 200~1000nm, 可扩展至 1.6μm; 光谱分辨率(和波长相关)好于 0.4 波数. 空间分辨率: 横向 1μm, 纵向 2μm; 光谱仪焦距 300mm, 460mm, 800mm 多种可选; 低波数测量 100、80、50、30 波数可选; 通光效率≥ 30%. LabRAM HR(焦距 800mm) 和 LabRAM Aramis(焦距 460mm)的两种高分辨率仪器中,集高灵敏度和高分辨率模式于同一台仪器由计算机控制两种模式切换; 计算机控制共焦孔径大小连续改变共焦深度; 具有多窗口扫描(原数据)和连续扫描(高信噪比)两种模式数据采集系统. 2004 年公司推出全自动小型高分辨率拉曼光谱仪——LabRAM Aramis. 仪器焦距 460mm, 可同时配备四个激发波长实现完全自动切换; 激光光源, 显微镜, 光路中光学元件, 光谱仪及 CCD 探测器等主要部件都刚性固定于膨胀系数很小的合金型材框架上, 所有的功能无需调节任何光学元件, 由点击软件实现. 预先设置具有不同激发波长, 不同实验参数多组实验, 仪器可自动完成测量. 可选配装置有: 多种不同波长激光激发线; 空冷或液氮冷却多种规格 CCD 探测器; 高精度三维自动平台, 线扫描快速成像附件, 冷热台, 高压台, 光纤探头, 大样品镜头及适合于透明液体用的样品架(带反射镜)等; 可配置倒置显微镜(适合生物应用), 开放式显微镜(显微镜平台底座可拆卸, 直接放置超大样品池); 第二探测器入口及多光栅可换性使系统波长检测范围可扩展至紫外和近红外, 出口用于 PL，NIR 激发拉曼测量(1.1μm 以上)及其他应用. 与其他仪器连用, 可扩展为拉曼和红外共同原位检测系统.
英国 Renishaw (1000,2000,3000) 系列拉曼光谱仪	光谱范围 200~1000 nm; 光谱分辨率 1cm^{-1}; 空间分辨率: 横向≤0.5um, 纵向 2 um; 通光效率大于 30%. 光谱重复性 ≤ ±0.20 cm^{-1}; 激光光源 514 nm(标配), 可从紫外到近红外 10 余种不同波长供选择. 低波数: 200 cm^{-1}, 100 cm^{-1}, 50 cm^{-1}, 10 cm^{-1} 供选择. 系统模块化设计, 可任意选择激光激发波长, 配置灵活容易升级; 所有传动部件均采用光栅尺闭环控制, 仪器精度高和重复性好；对大范围的拉曼光谱无需使用低分辨率光栅, 可一次连续扫描获得; 可连续调节显微共焦系统的共焦深度, 增加光通量提高稳定性; 拉曼荧光信号一次直接成像, 快速得到样品空间分布. 2003 年公司推出配置灵活, 使用简单, 自动化程度高的 InVia 系列拉曼光谱仪. 可根据需要选择不同的功能模块及相应的自动化程度. inVia 系列的最高配置 inVia Reflex 提供全自动化的所有功能; 其他 inVia 系统可逐步升级至 inVia Reflex. 可选配装置有, 高精度三维自动平台, 逐点扫描成像; 远距离探测光纤; 大样品附件、高灵敏度光纤探头、变温及高压部件；电子冷却紫外或红外增强 CCD; 第二探测器, PL 测量扩展到 1.7μm. 与其他仪器连用上,可扩展成拉曼和红外一体化原位检测 Raman/IR 系统, 与扫描电镜连用的 SEM/Raman, 与原子力显微镜/近场光学显微镜连用的 AFM/NSOM/Raman.

续表

公司和型号	主要参数规格特点
美国 Nicolet NXR 9650 傅里叶变换 拉曼光谱仪	激发激光Nd:YVO_4 2瓦输出, 1064 nm 波长, 分辨率0.09 cm^{-1}. Ge检测器和InGaAs 检测器双重检测, Si 涂于 CaF_2上的高通透分束器, 大样品室, 180℃和 90℃反射装置. 瑞利抑制滤波器, 白光校正, 孔径自动调节装置.
美国 Nicolet Almega XR 拉曼 光谱仪	光谱范围(检测器绝对光谱范围)400 ~ 1050nm；可选激光器：785nm, 633nm, 532nm； 标配共聚焦拉曼显微镜,光阑尺寸可调狭缝或圆孔；激光器可全自动快速切换,每个激光器均配有高、低分辨率光栅；电子冷却宽范围 CCD 检测器；具有大容量样品池；设有一级激光安全性标准；提供了 Raman 标准谱库.
美国 Perkin Elmer Spectrum GX 拉曼光谱仪	镀金光学平台，介电激光导向光路，可升级和红外联用，二极管泵浦钕:钇铝石榴石(DPY)近红外激光器. 对功率进行智能化控制，具有空载激光功率休眠功能和自动关机时间延长二极管和激光器使用寿命，在样品激光功率低至 10mW 时仍保持稳定的激光输出，超级砷镓化铟检测器技术可以在室温检测光谱，在液氮冷却提高探测器灵敏度. F 数=0.6，保证了高的光通量，采用永久准直的瑞利滤光片使待测光谱不受宇宙射线的干扰. 整机灵敏度高重复性好.
德国 BRUKER EQUNOX 55	光谱范围: 370~7800 cm^{-1}；分辨率 0.8 cm^{-1}；信噪比 36000:1(1s 测量)；3000:1(5s 测量)；波数精度 0.01cm^{-1}. 可选配部件装置: 多重衰减全反射、偏振器；温度可变温装置从室温到 500℃；漫反射、掠角反射、可变角度反射装置.
德国 LTB DEMON 激光拉曼 光谱仪	光谱范围: 190~900 nm；线性色散率: λ/225,000；分辨率(三像元): 2.7pm(在 200 nm), 8.9 pm (在 670 nm)；绝对精度: λ/1,000,000；动态转换: 16 位；检测器: CCD 行–列阵检测器, 1024 像元(或增强 ICCD)；曝光时间范围: 1 ms~10 s(CCD)；5 ns~1s (ICCD)；系统的光耦合: UV 光纤低达 240 nm，光学镜片低达 190 nm；输入孔径: F/10；马达和校正灯由 PC 机控制；系统软件: Sophi 控制光谱仪，显示评估图谱，可选软件 LabView 可遥控光谱仪；整机重量: 15 kg；尺寸: 600 × 200 × 300 mm 系统光学设计采用具有预单色仪的 Echelle 光谱仪，备有波长稳定装置；系统热稳定性和机械稳定性好；采用宽带 UV 涂层反射镜片，波长范围从深紫外到红外；光谱仪能与 1/2″或更长的 CCD, ICCD 相机耦合.
美国 Harrick，Horiba & Raman SR-2001 拉曼光谱仪	光谱范围：200~2700cm^{-1}(785nm), 200~4200cm^{-1} (532 nm)；分辨率: 优于 10 cm^{-1}；激光光源波长: 785nm (可选 532 nm)；多用途光纤探头: 适应于液体、固体、粉末、凝状物等多种样品；光纤连接远距离采样远达 200m.
日本 Jasco 显微共聚焦激光 拉曼光谱仪	波数范围:50~8000 cm^{-1}，分辨率:1cm^{-1}，标准光栅:1800gr/mm,检测器：CCD 像元 1024×128(电子制冷)，激发光源:固态激光器，高光通量，共聚焦显微系统，具有光谱偏差自动校正功能. 激光拉曼光谱仪 Ventuno21 是研究级的显微激光拉曼光谱仪，Ventuno21 是显微镜、激光器与光学系统全部都包括的整体设计.
美国 利曼-莱伯斯 Spectrolaser 激光光谱仪	光谱范围: 180~800 nm；激光光源: Nd:YAG 激光器；检测器: 4 组 CCD 同时采样；光学系统: 4 组 Czerny-Turner 光谱仪；分析时间: 20s(典型)；电源: 85-240VAC；体积:30 cm(长)×38 cm(宽)×72 cm(高)；重量: 25kg(光谱仪), 16kg(激光光源).
中国 天津光学 仪器厂 LR-1 激光拉 曼光谱仪	波长范围: 300~650nm；波长精度: ≤±0.4nm；波长重复性: ≤0.2nm；杂散光: ≤0.3%T；相对孔径: 1/5.5；光栅: 1200gr/mm；狭缝: 宽度 0~2mm 连续可调；示值精度: 0.01mm/格，最大宽度 20mm；谱线半宽度: ≤0.2nm(波长在 589nm 处)；狭缝尺寸: 高 3mm, 宽 0.2mm；接收单元: 单光子计数器；光源:氦氖激光器(波长: 632.8nm, 功率: ＞40mW)，可选配其他激光器. 软件系统为 Windows 下的界面操作. 主要特点: 激发光源选用氦氖激光器，其输出激光为单一线偏振光，插入检偏器可记录偏振斯托克斯拉曼谱，由退偏度分析谱振动对称性.

F.2 便携式拉曼光谱仪

公司和型号	主要参数规格特点
英国 Renishaw RA100 便携式拉曼光谱仪	光谱范围: 450~1000 nm (与激发波长相关); 光谱色散率: ~2 cm^{-1}/像元(在 633 nm); 激发波长: (488，514.5，532，632.8，785，830) nm; 重复性:小于± 0.25cm^{-1}；光谱仪通光孔径 ≥ f/1.87; 风冷 CCD 探测器，工作温度−70℃, 暗电流小于 0.01 e/sec/pixel; 光纤长度 2m (最长可选 100m). 高灵敏度光纤探头可带彩色摄像机及软件,实时观察样品表面; 具有系统控制软件、自动分析软件及数据处理软件,包括具有一般线性相关计算本领的工业控制软件平台和界面; 多通道采样分析最多可配置 4 个光纤探头,并可同时工作; 内置原子发射光谱校准光源,能完成自动光谱校准; 光栅驱动/控制使用光栅尺反馈控制系统,确保谱仪的准确性和重复性.
美国 B&W TEK MiniRam 微型近红外激光拉曼光谱仪 BTR111-785	主要指标和特点: 光谱范围: 200~2800 cm^{-1} (最佳范围为 200~2500 cm^{-1}); 光学分辨率: 6 cm^{-1} (FWHM); 激发波长: 785 ± 1 nm; 检测器: TE 致冷控温 2048 像元 CCD 阵列; 积分时间: 9ms~960s; 暗噪声: <60 RMS (积分时间 9ms,1 次扫描过程); 数模转换仪: 16 位,250 kHz; 输入功率: 电压 5 V,电流 3 A; 操作系统: 兼容 Windows Me,2000 和 XP; 软件包 BWSpec, OCX 接口用于外接专业软件 GRAMS/AI; 接口: USB 1.1/2.0; 尺寸: 216mm(长)×95mm(宽)×205(高) mm; 重量: 约 3.2kg.
美国 SunTekScience HRC-10 便携式拉曼光谱仪	光谱范围: 300~3900 cm^{-1}; 光谱覆盖: 200 cm^{-1}~2400 cm^{-1}(785 nm /808 nm 激发); 分辨率: < 6 cm^{-1}; 像素: 14 μm×200 μm (2048 像素); NIR 窄幅稳频激光器, 激光器功率: 150~200 mW 或 300 ~400 mW, 可调整获得高能量输出; 高性能探测器(O.D.>7).
德国 Bruker 便携式拉曼光谱仪	光谱范围: 150~3000 cm^{-1}; 光学分辨率: 6~11 cm^{-1} 半高宽; 数字分辨率: 16 bit, 250 kHz; 暗噪声: 9ms 时 60RMS; 激发光源: 785 nm, 半高宽带宽: 0.2 nm (最大 0.3 nm); 积分时间范围: 9ms~17.5min; 数据传输速度: 每个谱传输最快 3ms; 软件: BWSpec 用于 Window Me, 2000 和 XP, Active X 用于 GRAMS/AL; 计算机界面: USB 1.1/2.0; 重量: 7 磅; 尺寸: 8.9in×6.4in×3.25in.

F.3 激光光散射仪

公司和型号	主要参数规格特点
德国 ALV-GmbH 激光光散射仪 (ALV/CGS-5022F)	该仪器的关键部件是数字相关器, 配有氦氖激光器(波长 632.8 nm，功率 22mW)和雪崩光电二极管 APD 探测器. 数字相关器有不同的几类型号: ALV-5000/E 和 ALV-5000/ FAST TAU Extension 是标准型，ALV-5000/EPP 和 ALV-60X0 (ALV-6000, ALV-6010) 是改进型. 其中 ALV-5000/EPP 和 ALV-6000 是具有 EPP 通讯的外相关器，而 ALV-6010/160 是具有 EPP 通讯的超快相关器. ALV 相关器的软件有三类: 一是 ALV 相关器软件, 它属于控制、显示和数据还原软件, 二是 ALV 拟合作图软件, 三 ALV-WinAlign 软件, 是校准 ALV-CGS 测角仪系统用的. 光子相关谱仪可以测量粒子大小, 分子量, 均方根回旋半径, 位力系数, 扩散系数, 结构因子, 形状因子, 相干长度, 弛豫时间等, 因而在物理、化学、物理化学、生物化学、高分子科学、生物生命科学等领域，在胶乳、微团、蛋白质、多肽 以及有关无机材料等的研究方面可获得上述重要信息.
美国布鲁克海文 BI200SM 型静态光散射谱仪和包括数字相关器 BI90000AT 的动态光散射谱仪	这是静态和动态光散射谱仪综合在一起的光散射谱仪. 散射角在 5o-155o 范围测量, 步距 1o, 精确度 0.01 度, 激光光源: 氩离子激光器(波长 488 nm, 514.5 nm), 氦氖激光器(波长 633 nm). BI9000AT 数字相关器进行自相关、互相关函数分析, 具有 522 个通道, 采样时间: 25 ns-40 ms, 延时范围: 25 ns-1310 s, 测量粒度范围: 几个 nm 至几个 mm. 该仪器可以测量粒子粒度、浓度、浊度、透射率、均方根回旋半径、第二位力(维里)系数、扩散系数、弹性模量、摩擦系数、流体动力学半径、关联长度、结构因子、普适函数等.

附录G　铁电、反铁电材料及其居里温度

如下表中相关符号表示: F铁电, A反铁电, F*赝铁电,可能铁电, AF*可能反铁电, QP量子顺电, F-FM 铁电-铁磁

材料(化学式)	归属类型	居里温度	材料(化学式)	归属类型	居里温度
$NaNbO_3$	F A	–200℃ 354 ℃	BiSBr BiSI	F F	–170 ℃ –160 ℃
$KNbO_3$	F	435 ℃	$NaNO_2$	F, A	163.4 ℃
$NaTaO_3$	F*	480 ℃	KNO_2	F*	47.4 ℃
$KTaO_3$	F*	<1.6K	KNO_3	F	125 ℃
$SrTiO_3$	F* QP	110 K <40 K	$RbNO_3$ KH_2PO_4	AF* F	219 ℃ 123 K
$CdTiO_3$	F*	–223~ –213℃	KD_2PO_4 RbH_2PO_4	F F	213 K –126 ℃
$BaTiO_3$	F	120 ℃	RbD_2PO_4	F	–55 ℃
$PbTiO_3$	F	490 ℃	CsH_2PO_4	F	159 K
$PbZrO_3$	A	230 ℃	KH_2AsO_4	F	–176 ℃
$PbHfO_3$	A*	163 ℃	KD_2AsO_4	F	–112~–114 ℃
$BiFeO_3$	F 或 A	850 ℃	RbH_2AsO_4	F	–163 ℃
KIO_3	F	212 ℃	RbD_2AsO_4	F	–100 ℃
WO_3	F*	–40 ℃	CsH_2AsO_4	F	–130 ℃
$LiNbO_3$	F	1260 ℃	CsD_2AsO_4	F	–61 ℃
$LiTaO_3$	F	680 ℃	$NH_4H_2PO_4$	A*	–125 ℃
$YMnO_3$	F-FM	~640 ℃	$NH_4D_2PO_4$	A*	–31 ℃
$ErMnO_3$	F-FM	~560 ℃	$NH_4H_2AsO_4$	A*	–57 ℃
$HoMnO_3$	F-FM	~600 ℃	$NH_4D_2AsO_4$	A*	31 ℃
$TmMnO_3$	F-FM	>300 ℃	$(NH_4)_2SO_4$	F	–49.5 ℃
$YbMnO_3$	F-FM	~700 ℃	$(NH_4)_2BeF_4$	F	–97 ℃
$LuMnO_3$	F-FM	>300 ℃	$(NH_4)HSO_4$	F	–3,–119 ℃
$PbNb_2O_6$	F	560 ℃	$RbHSO_4$	F	–15 ℃
$PbTa_2O_6$	F	265 ℃	$(NH_4)Cd_2(SO)_3$	F	–178 ℃
$Cd_2Nb_2O_7$	F	185 ℃	$LiH_3(SeO_3)_2$	F	~

续表

材料(化学式)	归属类型	居里温度
$Pb_2Nb_2O_7$	A*	15.4 K
$SrBi_2Ta_2O_9$	F	310 ℃
$PbBi_2Ta_2O_9$	F	430 ℃
$Bi_4Ti_3O_{12}$	F	675 ℃
$BaBi_4Ti_4O_{15}$	F	375 ℃
$Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$	F	325 ℃
$Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$	F	310 ℃
$Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$	F	285 ℃
$Mg_3B_7O_{13}Cl$	F*	265 ℃
$Ni_3B_7O_{13}Cl$	F	610 K
$Ni_3B_7O_{13}I$	F	64 K
SbSBr	F	−180 ℃
SbSI	F	~20 ℃
$P(CH_3)_4 \cdot HgBr_3$	F	
$N(CH_3) \cdot 4HgI_3$	F	
$Sc(NH_2)_2$	F	169,176 180K
$Sc(ND_2)_2$	F	185,192 196K
$Cu(HCOO)_2 \cdot 4H_2O$	A	−37.7 ℃
$Cu(HCOO)_2 \cdot 4D_2O$	A	−27.5 ℃
$Ca_2Sr(CH_3CH_2COO)_6$	F	8.5 ℃
$CH_2ClCOONH_4$	F	−150 ℃
$(CH_2ClCOO)_2H \cdot NH_4$	F	−145 ℃
$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	F	−18,24℃
$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4D_2O$	F	−22,35℃
$NaNH_4C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	F*	109K
$LiNH_4C_4H_4O_6 \cdot H_2O$	F	106K
$LiTlC_4H_4O_6 \cdot H_2O$	F*	10±1K
$Pb_2V_2O_8$	A*	~100 ℃
TiO_2	F*	
$NaNH_4(SO_4) \cdot 2H_2O$	F	101K
$NaH_3(SeO_3)_2$	F	−79 ℃
$NaD_3(SeO_3)_2$	F	−3.5 ℃
$CsH_3(SeO_3)_2$	A*	−128 ℃
$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	F	~−7 ℃
$K_4Mn(CN)_6 \cdot 3H_2O$	F	−40.0 ℃
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	F	−24 ℃
$K_4Mn(CN)_6 \cdot 3D_2O$	F	−18.0 ℃
$K_4Os(CN)_6 \cdot 3H_2O$	F	−2.4 ℃
$K_4Os(CN)_6 \cdot 3D_2O$	F	1.8 ℃
$K_4Ru(CN)_6 \cdot 3H_2O$	F	−14.5 ℃
$K_4Ru(CN)_6 \cdot 3H_2O$	F	−7.3 ℃
$N(CH_3)_4 \cdot HgCl_3$	F	
$N(CH_3)_4 \cdot HgBr_3$	F	
$NH_2CH_2COOH \cdot AgNO_4$	F	−55 ℃
$(NH_2CH_2COOH)_2 \cdot HNO_3$	F	−67 ℃
$(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot MnCl_22H_2O$	F	无
$(CH_3NHCH_2COOH)_3 \cdot CaCl_2$	F	127K
$Sm_2(MoO_4)_3$	F	190 ℃
$Eu_2(MoO_4)_3$	F	161 ℃
$Gd_2(MoO_4)_3$	F	159 ℃
$Tb_2(MoO_4)_3$	F	157 ℃
HCl	F	98.36 ℃
DCl	F	105.03K
HBr	F	89.75K
DBr	F	93.5K
$(NH_4)_2(PO_4)_2$	F	
$Li(N_2H_5)SO_4$	F*	
$RbTaO_3$	F*	247 ℃
$NaVO_3$	F*	<380 ℃
$AgVO_3$	F*	170~180℃

续表

材料(化学式)	归属类型	居里温度	材料(化学式)	归属类型	居里温度
$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	F	−185 ℃	$CsGeCl_3$	F*	155 ℃
$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12D_2O$	F	−185 ℃	$Ag_2H_3IO_6$	A*	205~245K
$NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	F	−157 ℃	$Ag_2D_3IO_6$	A*	245~285K
$NH_4In(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	F	−146 ℃	$(NH_4)_2H_3IO_6$	A*	253K
$CH_3NH_3Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	F	−96 ℃	$(NH_4)_2D_3IO_6$	A*	266K
$CH_3NH_3Al(SO_4)_2 \cdot 12D_2O$	F	−96 ℃	$NH_4PF_6 \cdot NH_4F$	A*	−45 ℃
$CH_3NH_3Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	F	−102 ℃	$(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	A*	410,380℃
$CH_3NH_3Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	F	−109 ℃	$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	F	200 ℃
$CH_3NH_3Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	F	−104 ℃	$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	A*	320 ℃
$CH_3NH_3V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	F	−116 ℃	$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$	A	38 ℃
$CH_3NH_3In(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	F	−109	$Pb(Cd_{1/2}W_{1/2})O_3$	A*	400 ℃
$CH_3NH_3Al(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$	F	−57 ℃	$Pb(Mn_{1/2}W_{1/2})O_3$	A*	423 K
$CO(NH_2)_2HCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	F	~	$Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$	F	103K
$C(NH_2)_3Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	F	无	$Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$	A	293(305)K
$C(NH_2)_3Al(SO_4)_2 \cdot 6D_2O$	F	无	$Pb(Mn_{1/2}Re_{1/2})O_3$	A*	393K
$C(NH_2)_3Cr(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	F	无	$Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	F	90 ℃
$C(NH_2)_3Ga(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	F	无	$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	F	387K
$C(NH_2)_3V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	F	无	$Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	F*	90 ℃
$C(NH_2)_3Al(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$	F	无	$Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	A	300(310)℃
$C(NH_2)_3Cr(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$	F	无	$Pb(Ho_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	A*	240 ℃
$C(NH_2)_3Ga(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$	F	无	$Pb(Lu_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	A*	270 ℃
$(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$	F	49.42 ℃	$Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	F	26 ℃
$(NH_2CD_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$	F	60 ℃	$Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	F	243(233)K
$(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SeO_4$	F	22 ℃	$Pb(Yb_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	A*	280(285)℃
$(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2BeF_4$	F	75 ℃	Pb_4SiO_6	A*	~155 ℃
$(NH_2CD_2COOH)_3 \cdot H_2BeF_4$	F	77 ℃	H_2O(六角)	F*	
$C(NH_2)_3Al(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$	F	无	H_2O(立方)	F*	
DNA	F*		$BaTiO_3$-$BaSnO_3$	F	<130 ℃
GeTe	F*	400℃	$PbTiO_3$-$PbZrO_3$	A	<230 ℃
V_3Si	F*	20~30K	$PbTiO_3$-$PbZrO_3$	F	<490 ℃

续表

材料(化学式)	归属类型	居里温度	材料(化学式)	归属类型	居里温度
$C_{14}H_{14}N_2O_3$	F*		$CaTiO_3$-$BaTiO_3$	F	<135 ℃
$C_{16}H_{18}N_2O_3$	F*		$Pb(Ho_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	A*	240 ℃
$C_{11}H_{14}O_3$	F*		$Pb(Lu_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	A*	270 ℃
$C_{10}H_{10}O_3$	F*		$Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	F	26 ℃
$C_{12}H_{10}N_2$	F*		$Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	F	243(233)K
$C_{12}H_{10}N_2O$	F*		$Pb(Yb_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	A*	280(285)℃
$(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	F*	270 ℃	$PbTiO_3$-$PbHfO_3$	A	<210 ℃
$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	F	200 ℃	$PbTiO_3$-$PbHfO_3$	F	<~508 ℃
$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	A*	320 ℃	$PbTiO_3$-$PbO:SnO_2$	F	<490 ℃
$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$	A	38 ℃	$PbZrO_3$-$PbHfO_3$	A	<~510 ℃
$Pb(Cd_{1/2}W_{1/2})O_3$	A*	400 ℃	$PbZrO_3$-$PbHfO_3$	F*	
$Ag_2H_3IO_6$	A*	205~245K	$PbZrO_3$-$PbO:SnO_2$	A	
$Ag_2D_3IO_6$	A*	245~285K	$LaFeO_3$-$BiFeO_3$	F	<850 ℃
$(NH_4)_2H_3IO_6$	A*	253K	$LaFeO_3$-$BiFeO_3$	A	<~550 ℃
$(NH_4)_2D_3IO_6$	A*	266K	$NaNbO_3$-$KTaO_3$	F	<~350 ℃
$NH_4PF_6 \cdot NH_4F$	A*	–45 ℃	$NaNbO_3$-$KTaO_3$	A	
$Pb(Lu_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	A*	280 ℃	$BaTiO_3$-$PbO:SnO_2$	F	<~130 ℃
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	F	265 ℃K	$PbTiO_3$-$SrSnO_3$	F	<490 ℃
$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	F	140 ℃	$PbTiO_3$-$BaZrO_3$	F	<490 ℃
$Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	F	–98 ℃	$PbTiO_3$-$BaSnO_3$	F	<490 ℃
$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	F	153 ℃K	$LaCrO_3$-$BiFeO_3$	A	<360 ℃
$Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	F	–98 ℃	$NaNbO_3$-$PbTiO_3$	F	
$Pb(Co_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	F	–140 ℃	$NaNbO_3$-$PbZrO_3$	F, A	
$Pb(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	F	–180 ℃	$KNbO_3$-$BaTiO_3$	F	<~435℃
$Pb(Mn_{2/3}W_{1/3})O_3$	A*	473K	$KNbO_3$-$PbTiO_3$	F	<490 ℃
$Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$	F	178K	$SrTiO_3$-$BiFeO_3$	F	<850 ℃
$NaNbO_3$-$KNbO_3$	F	<430 ℃	$BaTiO_3$-$LaAlO_3$	F	<120 ℃
$NaNbO_3$-$NaTaO_3$	F	<-50 ℃	$PbTiO_3$-$LaMnO_3$	F	<730K
$NaNbO_3$-$NaTaO_3$	A	<380 ℃	$PbTiO_3$-$LaFeO_3$	F	<450 ℃
$NaNbO_3$-$NaSbO_3$	F	<370 ℃	$PbTiO_3$-$BiFeO_3$	F	<850 ℃

续表

材料 (化学式)	归属 类型	居里 温度
$KNbO_3$-$KTaO_3$	F	<420 ℃
$Pb(Lu_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	A*	280 ℃
$CaTiO_3$-$BaTiO_3$	F	<135 ℃
$BaTiO_3$-$PbTiO_3$	F	<490 ℃
$CaZrO_3$-$PbZrO_3$	A	<205 ℃
$SrTiO_3$-$BaTiO_3$	F	<380 ℃
$SrTiO_3$-$PbTiO_3$	F	<490 ℃
$SrZrO_3$-$PbZrO_3$	A	<250 ℃
$BaZrO_3$-$PbZrO_3$	F	<210 ℃
$BaZrO_3$-$PbZrO_3$	A	<230 ℃
$CaHfO_3$-$PbHfO_3$	A	<~200 ℃
$BaSnO_3$-$PbO:SnO_2$	F	
$BaTiO_3$-$BaZrO_3$	F	<120 ℃
$BaTiO_3$-$BaHfO_3$	F	<130 ℃
$PbZrO_3$-$(K_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$	A	<225 ℃
$PbHfO_3$-$Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	F	<190 ℃
$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$- $Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	F A	<~−10℃ <~40℃
$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$- $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	F	<~370℃
$PbZrO_3$-$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	A F	<~225℃ <~325℃
$BiFeO_3$-$Sr(Sn_{1/3}Mn_{2/3})O_3$	F A*	<~850℃
$NaNbO_3$-$PbNb_2O_6$	F	<350 ℃
$PbZrO_3$-$(K_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$	A	<225 ℃
$PbHfO_3$-$Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	F	<190 ℃
$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$- $Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	F A	<~−10℃ <~40℃
$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$- $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	F	<~370℃
$PbZrO_3$-$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	A F	<~225℃ <~325℃
$NaNbO_3$-$LiNbO_3$	A	<200 ℃
$NaNbO_3$-$LiNbO_3$	F	<370 ℃
$NaNbO_3$-$CdNb_2O_6$	A	<~350℃
$NaNbO_3$-$CdNb_2O_6$	F	<~380℃
$PbZrO_3$-$PbNb_2O_6$	A F	<~200℃ <~225℃
$SrSnO_3$-$BiFeO_3$	F	
$BaTiO_3$-$Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	F	<120 ℃
$BaTiO_3$-$(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	F	<370 ℃
$PbTiO_3$-$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	F	<490 ℃
$PbTiO_3$-$(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	F	<~500℃
$PbTiO_3$-$(Na_{1/2}La_{1/2})TiO_3$	F	<490 ℃
$PbTiO_3$-$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$	A	<~40℃
$PbTiO_3$-$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$	F	<490 ℃
$PbTiO_3$-$Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	F	<490 ℃
$PbTiO_3$-$Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	F	<490 ℃
$PbTiO_3$-$Pb(Mn_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	F	<730 ℃
$PbZrO_3$-$Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	F	<230 ℃
$PbZrO_3$-$Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	F	<230 ℃
$PbZrO_3$-$(Na_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$	A	~225 ℃
$PbTiO_3$-$PbHfO_3$-$PbO:SnO_2$	F,A	
$PbTiO_3$-$PbZrO_3$-ABO_3 (A^{1+}=Na,K,B^{5+}=Bi,Sb,Nb A^{3+}=Bi,La,B^{3+}=Cr, Al, Fe)	F	
$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$- $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	F	<~370℃
$NaNbO_3$-$CdNbO_3$	A F	<~350 ℃ <~380 ℃
$PbZrO_3$-$PbNbO_3$	A F	<~200 ℃ <~225 ℃
$PbZrO_3$-$PbTa_2O_6$	A F	<~200 ℃ <~230 ℃
$PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbO:SnO_2$	F,A	
$NaNbO_3$-$LiNbO_3$	A F	<200 ℃ <270 ℃
(Ba-Pb)(Ti-Zr)O_3	F,A	
$PbTiO_3$-$PbZrO_3$- $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	A F	<~250℃ <490 ℃
$PbTiO_3$-$LaMnO_3$-$LaMeO_3$ (Me=Fe, Co, Ni, Cr)	F	<290K
(Sr-Pb)(Ti-Zr)O_3	A F	<250℃ <~330℃
(Ba-Pb)(Ti-Sn)O_3	F	<490 ℃
$LiNbO_3$-$LiTaO_3$	F	<1210 ℃

续表

材料(化学式)	归属类型	居里温度	材料(化学式)	归属类型	居里温度
$PbZrO_3$-$PbTa_2O_6$	A	<~200℃	$(Pb$-Ba-$Ca)(Nb, Ta)_2O_6$	F	<~520 ℃
$PbZrO_3$-$PbTa_2O_6$	F	<~230℃	$CaNb_2O_6$-$BaNb_2O_6$	F	<280 ℃
$CaTiO_3$-$SrTiO_3$-$BaTiO_3$	F		$CaNb_2O_6$-$PbNb_2O_6$	F	<560 ℃
$CaTiO_3$-$SrTiO_3$-$PbTiO_3$	F		$SrNb_2O_6$-$BaNb_2O_6$	F	
$PbZrO_3$-$Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	F	<230 ℃	$SrNb_2O_6$-$PbNb_2O_6$	F	
$PbZrO_3$-$(Na_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$	A	<~225℃	$BaNb_2O_6$-$PbNb_2O_6$	F	<560 ℃
$PbZrO_3$-$(K_{1/2}Bi_{1/2})ZrO_3$	A	<225℃	$PbNb_2O_6$-$PbTa_2O_6$	F	<560 ℃
$PbHfO_3$-$Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	F	<190℃	$PbNb_2O_6$-$PbTiO_3$	F	
$NaNbO_3$-$PbNb_2O_6$	F	<350℃	$PbNb_2O_6$-$PbZrO_3$	F	
$BiFeO_3$-$Sr(Sn_{1/3}Mn_{2/3})O_3$	F,	<~850℃	$PbNb_2O_6$-$PbO:SnO_2$	F	<560 ℃
$PbNb_2O_6$-$CdNb_2O_6$	A*F	<560℃	$PbNb_2O_6$-$Bi_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$	F	<~560 ℃
$CaTiO_3$-$SrTiO_3$-$BaTiO_3$	F		$PbNb_2O_6$-$MeNbO_3$ (Me=Li, Na, K, Rb)	F	<~560 ℃
$CaTiO_3$-$BaTiO_3$-$PbTiO_3$	F				
$PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$LaFeO_3$	F, A	<850℃	$PbNb_2O_6$-$Me_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$ (Me=La, Y, Sm)	F	<~560 ℃
$PbTiO_3$- $PbZrO_3$-$BiFeO_3$	F				
$PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	A	<~250℃	$PbNb_2O_6$-$Bi(Ti,Nb)O_6$-$Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$	F	<~560 ℃
$PbTiO_3$-$SrTiO_3$-$LaMnO_3$	F	<290K	$K_2BiNb_5O_{15}$	F	350 ℃
$PbTiO_3$-$PbZrO_3$-PbO: SnO_2	F,A		$KSr_2Nb_5O_{15}$	F	156 ℃
$(Na$-$K)(Nb$-$Ta)O_3$	F, A		$PbZrO_3$-$(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	A	<~225℃
$(Pb$-Ba-$Sr)(Nb, Ta)_2O_6$	F	<~450 ℃		F	<~325℃
$RbSr_2Nb_5O_{15}$	F	139 ℃	Sb_xBi_{1-x}-SI	F	
$(1-x)Bi_4Ti_3O_{12}$-$xBaTiO_3$	F	<~660℃	KNO_3-KI	F	<~125 ℃
$0.6(KNbO_3)$-$0.4(SrNb_2O_6$	F	167 ℃	KNO_3-NH_4NO_3	F	
			KNO_3-$RbNO_3$	F	<125 ℃
$0.25(KNb O_3)$-$0.75(SrNb_2O_6$	F	160 ℃	$Bi_{3-x}Me_x^{2+}Ti_{3-x}Nb_xO_{12}$ (Me^{2+}=Ba, Sr, Pb)	F	<~660℃
$BaLi_{2x}Al_{2-2x}F_{4x}O_{4-4x}$	F	<~150℃	$(NH_4)_2SO_4$-$(NH_4)_2BeF_4$	F, A*	<–49.5 ℃
$Ba_9MgNb_{14}O_{45}$	F				
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	F	560 ℃	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$-$(NH_4)_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	F	<–24.5 ℃
$Ba_2KNb_5O_{15}$	F	373 ℃			
$Ba_6FeNb_9O_{30}$	F	~130 ℃	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$-$Rb_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	F	<–24.5 ℃
$Ba_4Gd_2Fe_2Nb_8O_{30}$	F				
$Ba_4Nd_2Fe_2Nb_8O_{30}$	F	~55 ℃	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$-$Tl_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	F	<–24.5 ℃
$Ba_4Sm_2Fe_2Nb_8O_{30}$	F	~130 ℃			
$Sr_4Yb_2Fe_2Nb_8O_{30}$	F	~10 ℃	$(NH_2CH_2COOH)_3H_2SO_4$-$(NH_2CH_2COOH)_3H_2SeO_4$	F	<~50 ℃
$Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$	F				
$BaZr_{0.25}Nb_{1.5}O_{6.25}$	F		$(NH_2CH_2COOH)_3H_2SO_4$-$(NH_2CH_2COOH)_3H_2PO_3F$	F	<~49 ℃
$K_{0.6}Li_{0.4}NbO_3$	F	430 ℃			

续表

材料 (化学式)	归属 类型	居里 温度	材料 (化学式)	归属 类型	居里 温度
$K_{0.6}Li_{0.4}(Ta_{0.7}Nb_{0.3})O_3$	F	30 ℃	GeTe-SnTe	F*	<~400 ℃
$Cd_2Nb_2O_7$-$Ca_2Nb_2O_7$	F	<185K	$NaKC_4H_4O_6\cdot 4H_2O$- $NaNH_4C_4H_4O_6\cdot 4H_2O$	F	<24℃
$Cd_2Nb_2O_7$-$Pb_2Nb_2O_7$	F	<185K			
$Bi_{3-x}Me_x^{2+}Ti_{1-x}Nb_{1+x}O_9$ (Me^{2+}=Ba, Sr, Pb)	F	<~950℃	$(Eu, Gd)_2(MoO_4)_3$	F	
			$(Eu, Tb)_2(MoO_4)_3$	F	
$(As_xSb_{1-x})SI$	F		$(Gd, Y)_2(MoO_4)_3$	F	
$Sb(O_xS_{1-x})SI$	F		$(Gd, Nd)_2(MoO_4)_3$	F	
SbSBr-SbSI	F	<~20 ℃	$(Gd, Tb)_2(MoO_4)_3$	F	
SbSI-SbSeI	F	<~20 ℃	$Gd_2((Mo, W)O_4)_3$	F	

附录 H　无公度相材料

续表

材料	材料	材料
$(N(CH_3)_4)FeCl_4$	石英	$TlInS_2$
$(N(CH_3)_4)CoCl_4$	$AlPO_4$	TaS_3
$(N(CH_3)_4)CuCl_4$	$Sr_2Nb_2O_7$	NbS_3
$(N(CH_3)_4)ZnCl_4$	$Ba_2NaNb_5O_{15}$	$NbSe_3$
$(N(CD_3)_4)ZnCl_4$	$BaMnF_4$	Cu_3BiS_3
$(N(CD_3)_4)CoCl_4$	$KFeF_4$	α-CuP_2
$(N(CH_3)_4)CuBr_4$	K_2SeO_4	$Cu_{1-k}Se$
Rb_2ZnCl_4	$RbHSeO_4$	Ag_3AsS_3
Rb_2Cl_4	NH_4HSeO_4	$(TaSe_2)_4I$
Rb_2ZnBr_4	$RbH_3(SeO_3)_2$	1T-$TiSe_2$
K_2ZnCl_4	$RbD_3(SeO_3)_2$	1T-VSe_2
$(NH_4)_2BeF_4$	$RbLiSO_4$	1T-TaS_2
$(NH_4)_2ZnCl_4$	$KLiSO_4$	1T-$TaSe_2$
$(NH_4)_2CoCl_4$	$K_{0.30}MoO_3$	2H-$TaSe_2$
$(NH_4)_2ZnBr_4$	$NaNO_2$	2H-$NbSe_2$
$(C_3H_7NH_3)_2MnCl_4$	Na_2CO_3	2H-TaS_2
$(C_2H_5NH_3)_2FeCl_4$	V_2O_3	聚乙炔
$SC(NH_2)_2$	CrMn	联苯

续表

材料	材料	材料
$SC(ND_2)_2$	$NaNH_4C_4H_4O_6$	二甲苯
p-$C_6F_4Br_2$	$4H_2O$	硫脲
NiNSaI	$ThBr_4$	部分高聚物晶体
一维导体 KCP ($K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}\cdot 3H_2O$)	石墨衬底上吸附稀有气体或者 D_2 原子	80CB 和 DB70CN 液晶混合物
准一维固体 $Hg_{3-\delta}AsF_6$	Bi 系高温超导体	BCCD(氯化钙二水合物三甲铵内酯)

附录 I　超导材料的相干长度(L)，穿透深度(λ_L)，成对特征温度(T_p)，相有序温度(T_θ)，相变居里温度(T_c)

材料	L/Å	λ_L/Å	T_p/K	T_θ/K	T_c/K
Pb	830	390	7.9	6×10^5	7.2
Nb_3Sn	60	640	18.7	2×10^4	17.8
Ube13	140	10000	0.8	10^2	0.9
$Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$	40	3000	17.4	5×10^2	26
K_3C_{60}	30	4800	26	10^2	20
MgB_2	50	1400	15	1.4×10^3	39
ET	15.2	8000	17.4	15	10.4
NCCO	6.0	1600	10	130	21~24
PCCO	6.2	2800	23	86	23
Tl-2201(op)	11.6		122		91
Tl-2201(od)	11.6	2000		160	80
Tl-2201(od)	11.6	2200		130	48
Tl-2201(od)	11.6		26		25
Tl-2201(od)	11.6	4000		40	13
Bi-2212(ud) x=0.11	7.5		275		83
Bi-2212(op)	7.5		220		95
Bi-2212(op)	7.5	2700		60	90~93
Bi-2212(op)	7.5	1800		130	84

续表

材料	L/Å	λ_L/Å	T_p/K	T_θ/K	T_c/K
Bi-2212(od) x=0.19	7.5		143		82
Bi-2212(od) x=0.225	7.5		104		62
Y-123 (ud) x=0.075	5.9	2800		42	38
Y-123 (ud) x=0.1	5.9	1900		90	64
Y-123 (op) x=0.16	5.9	1500		140	85.5
Y-123 (op)	5.9		116		91~92
Y-123 (op) x=0.19	5.9	1300		180	79
Y-123 (op) x=0.23	5.9	1500		140	55
Y=248	6.8	1600		150	82
Hg-1201(op)	9.5	1700	192	180	95~97
Hg-1212(op)	6.4	1700	290	130	108
Hg-1223(op)	5.3	1500	435	130	132~135
Hg-1223(op)	7.9	1500		190	135
LSCO(ud)x=0.1	6.6	2800	75	47	30
LSCO(op)x=0.15	6.6	2600	58	54	38
LSCO(od)x=0.20	6.6	1950		96	34
LSCO(od)x=0.22	6.6	1900		100	27
LSCO(od)x=0.24	6.6	1900		100	20

注:(1) $L=\sqrt{\pi}\xi_0$, ξ_0 是零温度相干长度;

(2) λ_L 是零温度伦敦穿透深度;

(3) T_p 是拆散电子对的特征温度，由公式 $T_p=\Delta_0/2$ 计算得到，其中 Δ_0 是零温度的能隙; Δ_0 从隧道显微镜测量或者角分辨光发射光谱仪测量，对应重掺杂的 Tl-2201 的 Δ_0 是由拉曼数据得到的;

(4) T_θ 是相有序标度温度，由公式 $T_\theta=A\gamma L^{d-2}/2$ 计算得到，其中 d 是空间维度数目, 是几何有关的 “1” 量级的量纲为 1 的数字，γ 是螺旋模量，具有表式 $\gamma\equiv(\hbar^2 n_s)/m*$ ，其中 n_s 是超流密度，$m*$ 是电子对的有效质量. $n_s/2m*=(8\pi)^{-1}(c/e)^2\lambda_L^{-2}$. 计算中对于各向同性材料，取 $d=3, A=2.2$; 对于层状材料，取 $d=2, A=0.9$, $n_s/2m*=(8\pi)^{-1}(c/e)^2L'\lambda_{L'}^{-2}$ ，其中 L′是层间平均距离，$\lambda_{L'}$ 是平面的伦敦穿透深度. 穿透深度的测量：对于 Y-123 是对 $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2CuO_{7-y}$ 多晶测量的，对于 Hg-123, 认为超流密度滞流在所有三个平面(L′=5.3Å), 或者只保留在外面两个平面(L′=7.9 Å);

(5) “ud” 表示欠掺杂材料，“op” 表示最佳掺杂材料，“od” 表示过掺杂材料.

附录 J　锗硅砷化镓半导体基本参量

基本参量	Si	Ge	GaAs
原子(分子)量	28.09	72.60	144.6
能隙 E_g/eV	1.12	0.67	1.43
本征载流子浓度 n_i /m^3	1.5×10^{16}	2.4×10^{19}	1×10^{13}
电子迁移率μ_c (m^2/(Vs))	0.135	0.39	0.85
空穴迁移率μ_h (m^2/(Vs))	0.048	0.19	0.045
相对电容率ε_r	11.8	16.0	10.7~13.6
电子有效质量 m_e^* (× m)	0.12	0.26	0.068
空穴有效质量 m_h^* (× m)	0.23	0.38	0.56

附录 K　四面体型和闪锌矿型半导体的有关物理参量[*]

半导体	晶格常量[a] /Å	介电常量[b]	体模量 /GPa	线膨胀系数 /(10^{-6}/K) [c]	热传导 /(W/cm·K)	带隙 E_g/eV[d]	dE_g/dT /(meV/K) [e]	dE_g/dP/(meV/Gpa) [f]
C	3.567	5.7	442	1.0	~20	(5.48) 7.3	(−0.05)−0.6	(5)
Si	5.43	11.9	98.8	2.59	1.56	(1.11) 3.48	(−0.28)	−14
Ge	5.66	16.2	73.3	5.9	0.6	(0.66) 0.81	(−0.37)−0.4	(50) 121
SiC	4.35	9.72, 6.52	224	2.8	4.9	(2.4)　7.0	(−0.3)	
AlN	3.11, 4.98	8.5, 4.68		5.27, 4.15	~2	6.28		
AlP	5.46	9.8, 7.54	95		0.9	(2.45) 3.62		
AlAs	5.66	10, 8.16	78.1	5.2		(2.15) 3.14	(−0.4) −0.51	(−5.1) 102
AlSb	6.135	11.22, 9.88	58.1	4	~0.5	(1.63) 2.219	(−0.35)	(−15)
GaN	3.18, 5.17	9.5, 12.2; 5.35, 5.8	180	5.59, 3.17	1.3	3.44	−0.48	40
GaP	5.45	11.1, 9.0	88.7	4.65	0.77	(2.27) 2.78	(−0.52) −0.65	(−14) 105
GaAs	5.64	13.1, 11.1	75.4	6.0	0.54	1.43	−0.395	115
GaSb	6.09	15.7, 14.4	56.3	6.7	0.33	0.70	−0.37	140
InN	3.53, 5.69			3.8, 2.9		0.77[◆]		
InP	5.87	12.4, 9.52	71.1	4.75	0.7	1.35	−0.29	108

续表

半导体	晶格常量[a] /Å	介电常量[b]	体模量 /GPa	线膨胀系数 /(10^{-6}/K) [c]	热传导 /(W/cm·K)	带隙 E_g/eV[d]	dE_g/dT /(meV/K) [e]	dE_g/dP/(meV/ Gpa) [f]
InAs	6.06	14.6, 11.8	57.9	4.52	0.26	0.36	–0.35	98
InSb	6.49	17.9, 15.7	28.6	5.04	0.18	0.18	–0.29	157
ZnO	3.25, 5.21	7.8, 8.75; 3.7, 3.75		4.75, 2.9	0.54	3.445[♣]		25
ZnS	5.41	8.5, 5.13	76.9	6.7	0.27	3.68	–0.47	57
ZnSe	5.67	8.33, 5.9	62.5	7.8	0.19	2.7	–0.45	70
ZnTe	6.1	9.86, 7.28	51.0	8.3	0.18	2.26	–0.52	83
CdS	4.14, 6.7	8.45, 9.12; 5.32, 5.32	61.5	4.2, 2.6	0.20	2.485	–0.41	45
CdSe	4.3, 7.01	9.3, 6.1	55		0.09	1.75	–0.36	50
CdTe	6.48	10.3, 6.9	42.1	4.8	0.07	1.43	–0.54	80
HgSe	6.08	25.6, 21	48.3			–0.061		
HgTe	6.46	21, 15.2[♠]	42.3	~4	0.02	–0.30[♥]		

注: [*] Yu P Y, Cardona M. Fundamentals of Semiconductors. 3rd Ed. Berlin: Springer, 2003;

[a] 列中同一行两个数值分别是 a 和 c 值; [b]列中同一行前两个是电场沿 a 和 c 极化的低频值, 后两个是相应的高频值; [c]列中同一行两个数值分别是 a 和 c 方向量值; [d]~[f]列中括弧内的数值表示间接带隙, 间接带隙的温度系数和压力系数; [♠♥♣]表示分别在 77K, 4.4K 和 4.2K 温度测量, [♦]表示近期得到的带隙值(Wu J, et al. Appl Phys Lett, 2002, 80: 4741

《现代物理基础丛书》已出版书目

（按出版时间排序）

1. 现代声学理论基础	马大猷　著	2004.03
2. 物理学家用微分几何 (第二版)	侯伯元, 侯伯宇　著	2004.08
3. 数学物理方程及其近似方法	程建春　编著	2004.08
4. 计算物理学	马文淦　编著	2005.05
5. 相互作用的规范理论 (第二版)	戴元本　著	2005.07
6. 理论力学	张建树 等　编著	2005.08
7. 微分几何入门与广义相对论 (第二版)	梁灿彬, 周彬　著	2006.01
8. 物理学中的群论 (第二版)	马中骐　著	2006.02
9. 辐射和光场的量子统计	曹昌祺　著	2006.03
10. 实验物理中的概率和统计 (第二版)	朱永生　著	2006.04
11. 声学理论与工程应用	朱海潮 等　编著	2006.05
12. 高等原子分子物理学 (第二版)	徐克尊　著	2006.08
13. 大气声学 (第二版)	杨训仁, 陈宇　著	2007.06
14. 输运理论 (第二版)	黄祖洽　著	2008.01
15. 量子统计力学（第二版）	张先蔚　编著	2008.02
16. 凝聚态物理的格林函数理论	王怀玉　著	2008.05
17. 激光光散射谱学	**张明生　著**	**2008.05**